

Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Clausthal, B. BRAUNER-Prag, H. LE CHATELIER-Paris, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. CROOKES-London, C. ENGLER-Karlsruhe, FRANZ FISCHER-Berlin, F. A. GOOCH-New Haven, Conn., PH. A. GUYE-Genf, F. HABER-Charlottenburg, W. HEMPEL-Dresden, E. HEYN-Charlottenburg, K. A. HOFMANN-Charlottenburg, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-Genf, N. S. KURNAKOW-St. Petersburg, F. W. KÜSTER-Charlottenburg, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-Virginia, W. MUTHMANN-München, F. MYLIUS-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, TH. W. RICHARDS-Cambridge, Mass., H. E. ROSCOE-London, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Danzig, K. SEUBERT-Hannover, T. E. THORPE-London, R. F. WEINLAND-Tübingen, L. WÖHLER-Karlsruhe, R. ZSIGMONDY-Göttingen und
anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**
in Göttingen in Frankfurt a. M.

Siebenundsiebenzigster Band.

Mit 78 Figuren im Text und 4 Tafeln.

Leipzig und Hamburg.

Verlag von Leopold Voss.

1912.



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

(A)

(B)

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 26. Juli 1912.

	Seite
A. V. KROLL, Über Ultraphosphate. II. Teil. Mit 7 Figuren im Text. (20. April 1912.)	1
H. SAHA und K. CHOUDHURI, Einwirkung von Ammoniak auf Merkuro- bromid und Merkurojodid. (15. Mai 1912.)	41
W. HEMPEL und M. G. WEBER, Über die Darstellung von Selen- und Tellurwasserstoff. Mit 1 Figur im Text. (21. Mai 1912.)	48
U. RÜCK und H. STEINMETZ, Reiner Rhodanwasserstoff. Mit 3 Figuren im Text und 1 Tafel. (11. Mai 1912.)	51
E. BECKMANN, Schwefeltrioxyd, Sulfurylchlorid, Sulfuryloxychlorid und Chromylchlorid als ebullioskopische Lösungsmittel. Mit 3 Figuren im Text. (6. Juni 1912.)	90
R. A. JOYNER, Die Affinitätskonstante des Hydroperoxyds. (8. Juni 1912.)	103
P. ROHLAND, Über die Adsorptionsfähigkeit der Hydroxyde des Siliciums, Aluminiums und Eisens. V. (12. Juni 1912.)	116
E. MARCUS und W. BILTZ, Über die chemische Zusammensetzung des roten Salztones. (25. Mai 1912.)	119
W. BILTZ und E. MARCUS, Über den Lüneburgit. Mit 2 Figuren im Text. (25. Mai 1912.)	124
W. BILTZ und E. MARCUS, Notizen über die Titration der Phosphorsäure und Borsäure. (25. Mai 1912.)	131

Heft 2.

Ausgegeben am 10. September 1912.

W. PETERS, Die Gültigkeit der Wernerschen Theorie der Nebenvalenzen für das Gebiet der Ammoniakate. Mit 2 Figuren im Text. (21. Mai 1912.)	137
A. C. VOURNASOS, Die Bildung von Metallnitriden aus Sulfocyaniden und Cyaniden. (4. Juni 1912.)	191
M. CHIKASHIGÉ und T. HIKI, Ein neuer Meteoreisenfall in Japan. Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel. (26. April 1912.)	197
E. BECKMANN, Kryoskopische Bestimmungen in Jod. Mit 1 Figur im Text. (19. Juni 1912.)	200

	Seite
L. WUNDER, Neue Beiträge zur Kenntnis der Ultramarinverbindungen. (22. Juni 1912.)	209
A. ROSENHEIM und J. JAENICKE, Über die Hydrate einiger Heteropoly- säuren. IV. Mitteilung. (22. Juni 1912.)	239
M. KOHN und A. KLEIN, Zur Kenntnis des Kupferjodürs. (2. Juli 1912.)	252
FR. MEYER und A. STÄHLER, Über den Gehalt des Kaliumchlorats an Kaliumchlorid und über die nephelometrische Kontrolle. (19. Juni 1912.)	255

Heft 3 und 4.

Ausgegeben am 3. Oktober 1912.

H. L. WARD, Das Oxalat-Permanganatverfahren zur Bestimmung von Kupfer neben Cadmium, Arsen, Eisen oder Blei. (6. Juni 1912.) .	257
H. L. WARD, Die Bestimmung von Blei, Nickel und Zink durch Fällung als Oxalate und deren Titration mit Kaliumpermanganat. (6. Juni 1912.)	269
E. BECKMANN, Ebullioskopie des Jods. Mit 1 Figur im Text. (22. Juni 1912.)	275
J. B. MENKE, Über das ternäre System: Tellurtetrajodid, Jodwasserstoff und Jod, und über die quantitative Bestimmung des Tellurs mittels Hydrazinhydrat. (17. Juli 1912.)	282
I. KOPPEL, Die Konstitution der Halogenverbindungen des zweiwertigen Molybdäns. (8. Juli 1912.)	289
R. LOEBE und E. BECKER, Das System Eisen-Schwefeleisen. Mit 8 Figuren im Text und 2 Tafeln. (5. Juni 1912.)	301
F. M. JAEGER und J. B. MENKE, Nachtrag. (17. Juli 1912.)	320
P. NIGGLI, Die Gasmineralisatoren im Magma. II. Mit 15 Figuren im Text. (6. Juli 1912.)	321
E. KITTEL, Experimentelle Untersuchungen über Kristallisationsgeschwin- digkeit und Kristallisationsvermögen von Silikaten. Mit 5 Figuren im Text. (13. Juli 1912.)	335
M. DITTRICH und W. EITEL, Über die Bestimmung des Wassers und der Kohlensäure in Mineralien und Gesteinen. Mit 1 Figur im Text. (15. August 1912.)	653
P. W. BRIDGMAN, Verhalten des Wassers als Flüssigkeit und in fünf festen Formen unter Druck. Mit 28 Figuren im Text. (29. Mai 1912.) .	377
R. BALLÓ und E. DITTLER, Bemerkung. (13. Juli 1912.)	456
R. E. SLADE, Die Konstanten der Säuredissoziation von Aluminium- und Zinkhydroxyd. (6. Juli 1912.)	457

Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 77.

Über Ultraphosphate.

II. Teil.

Thermische Untersuchung der glasigen Phosphate des Bleies.

Von

ADOLF V. KROLL.

Mit 7 Figuren im Text.

Prinzip der Methode.

Zur thermischen Analyse von Gläsern, wie sie ausnahmslos vorlagen, mußte erst eine Methode, die sie ermöglichte, ausgearbeitet werden. Gläser haben keine meßbare Schmelzwärme. Statt eines wohldefinierten Erstarrungspunktes erscheint eine stetig verlaufende Schmelzkurve, deren An- und Absetzen sogar rein theoretisch undefinierbar ist. Prof. WITT (1) schlägt für die Untersuchung der Gläser die Entglasungsmethode vor. Sie konnte aber speziell bei den Phosphaten, deren Bildung und Zerfall von der jeweiligen Temperatur sehr abhängig ist, zu solchen kristallinen Verbindungen führen die im Schmelzfluß und im Glas selbst nicht existieren. Es konnte ferner der umgekehrte Weg beschritten werden: die Messung der Temperatur, bei der aus den Komponenten die etwaigen Verbindungen und deren Lösungen ineinander sich erschmelzen lassen, also die Bildungstemperatur der betreffenden Gläser. Eine solche Arbeitsweise ist aber sehr unsicher, denn es ist keine zwingende Notwendigkeit dafür vorhanden, daß die Bildungstemperatur höher liegt als der Schmelzpunkt der entstehenden Verbindung. Liegt sie aber tiefer wie z. B. gerade bei diesen Phosphaten, so führt die Messung von Bildungstemperaturen zu keinem besseren Ergebnis als wenn man gleich die fertig gebildeten Körper (also hier die Gläser) auf ihren Schmelzpunkt untersuchte. Die aus solchen Messungen gefolgerten Ergebnisse haben nur dann eine oft gute wissenschaftliche Brauchbarkeit, wenn man den aus der Porzellantechnik übertragenen Kunstgriff ausnutzt: die Probe selber zu Kegeln formt und kein Pyrometer, sondern Segerkegel zur Temperaturmessung anwendet, um den Begriff der Zeit, der hier eine Hauptrolle spielt,

aufzukompensieren oder gewissermaßen mit zur Messung heranzuziehen. Zur Untersuchung der komplizierten Phosphatgläser war aber eine Methode nötig, durch welche dieselbe Genauigkeit als bei der Schmelzpunktsbestimmung von kristallisierten Körpern erreicht wird. Eine solche Methode ergab sich aus folgenden Betrachtungen:

Unter den physikalischen Eigenschaften der Körper gibt es eine, die in besonders ausgeprägtem Maße der Glasnatur zukommt und vor allem in ihr bedeutenden Variationen unterliegt: die Zähigkeit. Die Messung derselben oder einer von ihr abhängigen Größe mußte die besten Aussichten auf Erfolg geben. Es war nun wenig empfehlenswert, die Zähigkeit der Schmelzen bei gleichbleibender Temperatur zu bestimmen; besser ist es, die Temperatur zu verändern und die Zähigkeit konstant zu halten. Dies kommt darauf hinaus, aus der ausgedehnten Erweichungskurve jedesmal einen Punkt von ganz genau gleicher Zähigkeit zu finden. Man erhält dann in Temperaturen ausgedrückt einen wohldefinierten Punkt, dessen bestimmte Höhenlage ein direktes Maß ist für die Schmelzbarkeit des betreffenden Glases. Derselbe braucht nicht gerade ein Punkt in der beginnenden Erweichung zu sein, sondern kann beliebig, wenn auch stets gleich, in der ganzen Erweichungskurve ausgewählt werden.

Es handelt sich nur darum, einen empfindlichen Apparat zu bauen, der nach dieser Definition arbeitet und in den langsam erweichenden Gläsern einen bestimmten Erweichungspunkt ausfindig macht. Bei einer solchen Methode ist die Zeit ein Faktor, dessen Wirkung entweder völlig zu annullieren oder der prinzipiell zur Messung mit heranzuziehen ist. Bekanntlich können Gläser bei einer, der sichtbaren Erweichung noch sehr fernen Temperatur, unter dem Einflusse der Zeit wie eine Flüssigkeit jeder Formveränderung Folge leisten. Methoden, welche die Temperatur konstant halten und nur die Zeit messen, wie auch solche, die erstere messen, letztere völlig ausschalten, wurden auf folgende praktischen Beobachtungen basiert:

Beim Ausgießen verschiedener Ultraphosphatschmelzen waren die glasigen Fäden aufgefallen, welche aus der zähen Masse in beliebiger Länge und bis zu den feinsten Querschnitten ausgezogen wurden. Sie besaßen eine große federnde Biegsamkeit und ihre Zugbeanspruchung war wie bei allen Gläsern eine sehr hoch zulässige. Seiner Natur nach ist jedes glasige Produkt befähigt, solche Fäden zu geben, die in ungewöhnlichem Maße geeignet erscheinen,

zu physikalischen Bestimmungen herangezogen zu werden, speziell für absolute Zähigkeitsmessungen, wo bei anderen Methoden die Benetzbarkeit mit Gefäßwänden usw. eine viel größere und schädliche Rolle spielt. Das Prinzip einer solchen Methode ist im folgenden kurz beschrieben.

In die auf eine bestimmte Temperatur gebrachte Schmelze wird ein nadelförmiger Versuchskörper, der durch ein bestimmtes Gewicht in die Höhe gezogen werden kann, mit der Spitze eingetaucht, so daß er beim Hochziehen aus dieser Schmelze einen dünnen Faden auszieht, wobei je nach der Versuchsanordnung Dicke, Länge oder Gewicht des Fadens oder auch nur die Fallzeit des außerhalb der Flüssigkeit sinkenden Gewichtes ein Maß für die Berechnung der absoluten Zähigkeit der Schmelzmasse ergibt. In unserem Fall handelt es sich aber nur um relative Zähigkeiten.

Dachte man sich nun einen solchen Phosphatfaden an dem einen Ende mit einem Gewicht belastet, an dem anderen oben festgehalten und in der Mitte bis zum Durchreißen erhitzt, so war für unseren Zweck eine erste noch sehr rohe Methode gegeben. Dieselbe konnte aber nur dann genügend genau arbeiten, wenn es gelang, die Messung von der Zeit abhängig zu machen. Dies schien bei richtiger Auswahl des Fadenkalibers ohne weiteres dadurch erreichbar zu sein, daß der Faden in der Mitte durch einen außerordentlich dünnen, spiralig herumgeschlungenen, vom elektrischen Strom durchflossenen Edelmetalldraht geheizt wurde. Folgende Überlegung wurde nämlich zum Grundsatz der benutzten Methode gemacht: Erhitzt man einen solchen schlecht wärmeleitenden Faden an einer sehr wenig ausgedehnten Stelle, so müßte die Erhitzung so geleitet werden können, daß die äußere an den Heizdraht stoßende Schicht desselben in einen weichen ausziehbaren Zustand gelangt, während der innere Kern sich auf eine wesentlich niedrigere Temperatur einstellt, also noch in dem steifen, bei erhöhter Beanspruchung bruchgebenden Zustand verbleibt. So ist der belastete Fadenquerschnitt in zwei ineinander verlaufende Felder geteilt, von denen bei wachsender Temperatur das äußere sich immer mehr auf Kosten des inneren ausdehnt. Da nun die Tragfähigkeit des erweichten äußeren Querschnittes mit steigender Temperatur rasch abnimmt, stellt sich eine zunehmende Belastung des immer enger werdenden starren Kernes ein, die schließlich zu einem plötzlichen Bruch des als Ganzes unnachgiebigen Systems führen muß. Durch diese Methode gelingt es also, mit der Natur eines weichen,

langsam fließenden Körpers diejenige eines starren, abrupt brechenden Körpers zu kombinieren und in Anbetracht dessen, daß diese Wirkung in Funktion der Temperatur erfolgt, ist ein Verfahren gegeben, um bei Gläsern einen Ersatz für den konstanten, von der Zeitdauer der Erhitzung unabhängigen Schmelzpunkt der Kristalloide zu erlangen. Denn auch beim kristallisierten Zustand hat man lediglich eine die Moleküle in starrer Orientierung haltende Kraft, nämlich die Kristallisationskraft, die genau so lange wirkt als sie den Kräften, welche z. B. bei der Schmelzung die Kristalle zum Zergehen zwingen, das Gleichgewicht zu halten vermag; geht aber die Beanspruchung weiter, dann bricht diese Kraft plötzlich ab, indem sie die gegnerische Kraft als innere Arbeit aufnimmt und neutralisiert wird, Vorgänge, die ja auch durch Druck oder Zug beeinflußt werden können (Schmelzpunktsbeeinflussung durch Belastung). Es galt nun die theoretisch gestellten Bedingungen durch richtige Auswahl des Fadenquerschnittes und die Art der Heizung zu erfüllen.

Die Temperaturmessung.

Zur Messung der von dem elektrisch geheizten Platindraht ausgestrahlten und von dem Phosphatglasfaden aufgenommenen Wärme wurde von den naheliegenden einfachen Methoden abgesehen; denn solche Methoden beschränken sich entweder auf die Messung der stattfindenden elektrischen Energiezufuhr oder der Temperatur des Heizdrahtes selbst. Diese einfach erhaltenen Resultate geben aber keine einfachen Verhältniszahlen für die wirklich auf den Phosphatfaden ausgestrahlte und von ihm resorbierte Wärmemenge. Eine Umrechnung wird sehr umständlich. Man müßte sich mit Werten begnügen, die unter sich nicht einfach proportional sind. Es war daher zur bequemen Deutung der Resultate erwünscht, ein Kurvenbild zu erhalten, das, in seinem ganzen Verlauf, zur absoluten Kurve sich höchstens in einer einfachen Proportion hält, so daß die experimentell gefundene Kurve nicht unnatürlich durch den fremden unbekannten Faktor dieser Proportion verbogen wird. Ist beispielsweise die konstant gesteigerte Wärmezufuhr durch eine Gerade zu versinnbildlichen, so ist die erzielte Temperatur des Platindrahtes von dieser Geraden ab konvex nach unten zu ziehen, während umgekehrt der Wärmeverlust durch Strahlung von der Abszissenachse ab nach oben abschwinkt. Da nun auch bei unmittelbarer Berührung des Drahtes mit dem Phosphatfaden die Erwärmung hauptsächlich durch die umgebende erwärmte Luft und durch Strahlung

erfolgt, insofern der Heizdraht den schlecht leitenden Glasfaden nur in einer sehr schmalen Linie berührt, so ist es sehr schwer von vornherein einen Schluß auf den absoluten Verlauf der Erwärmungskurve des Glasfadens zu ziehen. Ein solcher Faktor entzieht sich beinahe der genauen Abschätzung und man tut gut, empirisch an die Messung heranzutreten, indem entweder durch Versuche an einer Reihe von Körpern mit bekanntem Schmelzpunkt die Wirkung des Heizdrahtes ein für allemal festgestellt wird, oder besser, indem diese Wirkung an einem dauernd durch eine ähnliche Vorrichtung erhitzten Körper kontinuierlich verfolgt wird. Das führt in weiterer Ausbildung zu einer Komparationsmethode.

Zu dieser Meßmethode gelangte der Verfasser erst, nachdem eine Reihe von Versuchen nicht befriedigend verlaufen war, die zum Zweck hatten, den Meßstrom für die direkte Messung der Widerstandsveränderung und den Heizstrom dadurch genügend unabhängig voneinander zu machen, daß ersterer aus Gleichstrom, letzterer aus Wechselstrom bestand, den man bei hoher Frequenz leicht durch Drosselspulen aus dem Gleichstrommeßapparat fern hielt. Hochfrequentigen Wechselstrom erzeugte hierbei ein geschützter, singender Lichtbogen, dessen Kondensator geeigneterweise mittels nasser Aluminiumzellen gebildet wurde; hier führte aber die Schwierigkeit der Regulierung und die Ungleichheit der Phasen zu ganz negativen Ergebnissen.

Um der erkannten Notwendigkeit einer vergleichenden Messung nachzukommen, wurde folgender Weg eingeschlagen: Heiz- und Meßstrom sind voneinander getrennt zu halten, gemessen wird die durch gleiche oder ungefähr gleich proportionale Bestrahlung bewirkte Änderung einer gewählten physikalischen Größe, an einer als Trägerin dieser Veränderlichen herangezogenen Masse. Diese gewählte Größe muß eine genügend sichere Temperaturfunktion aufweisen, und wenn jede Umrechnung der Resultate vermieden werden soll, eine der geraden Linie nicht zu fern liegende Bahn befolgen. Geeignet sind also vor allem Thermokräfte, und an zweiter Stelle Veränderungen in der elektrischen Leitfähigkeit. Da der Verfasser nun bereits Versuche auf dem Gebiete der Leiter zweiter Klasse unternommen hatte zur Konstruktion eines sehr empfindlichen Pyrometers, das in erster Linie für anschließende Molekulargewichtsbestimmungen im Schmelzfluß benutzt werden sollte, schien eine Gelegenheit geboten, die Brauchbarkeit solcher Leiter zu thermischen Messungen zugleich zu erproben. Da stets auf der steilen Seite der Leitfähigkeitskurve,

also jenseits des plötzlichen Knickes nach aufwärts, operiert wurde, war dieselbe genügend geradlinig um die erzielten Resultate nicht merklich zu verstümmeln. Der vorhandene Meßapparat war ein zum Le Chatelier-Thermoelement gehörendes Voltmeter, dessen für vorliegende Zwecke recht hoher innerer Widerstand (300Ω) die Erzielung anormal hoher Widerstandsveränderungen verlangte, wie sie gerade bei Leitern zweiter Klasse vorkommen; ferner kam die Analogie der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Nernststiftes zu derjenigen der Glasfäden, einer vergleichenden Messung sehr zugute. Das Wesen der benutzten Meßmethode liegt also in der Bestimmung der Widerstandsveränderung, die ein Nernststift erfährt, der mittels einer frei über seine ganze Länge gewundenen Platinspirale durch den jeweiligen Heizstrom auf Weißglut gebracht wird, wodurch eine genügende Aufkompensierung der unbekannten Faktoren erreicht werden soll, die bei der Erhitzung des Glasfadens durch den gleichen Heizstrom auftreten. Bestimmt man durch Vergleichskörper die relativen Beziehungen zweier bekannter Schmelzpunkte zu den Ablesungen, so kann man ohne weiteres das Kurvenbild in Temperaturen als Punkte einer gleich hohen Zähigkeit auftragen, ohne daß die interpolierten Temperaturen allzusehr von der Wirklichkeit abweichen. Auf Grund dieser Erwägungen mußte nun eine rationelle Form der Ausführung gefunden werden.

Ausbau der Apparatur.

Der Meßstift.

Der Leiter zweiter Klasse war ein Projektions-Nernststift von 4 cm Länge, der fertig montiert in eine mit Gips gefüllte Gewindefassung erhalten wurde (s. Fig. 1a). Der Heizdraht aus Platin, 0.15 mm Durchmesser, mußte in spiraligen Windungen um denselben in möglichster Nähe liegen, ohne ihn jedoch irgendwie berühren zu können, da sonst Starkstrom in die feinen Meßinstrumente hineinfließen konnte, die mit dem Nernststift in direkter Verbindung standen. Es durfte sich sogar keine der Heizspiralen in ihrer Lage während der ganzen Dauer der Versuche irgendwie verändern können, da sonst die Heizwirkung eine ganz andere werden konnte. Daher war jede Spirale von beiden Seiten derart zu stützen, daß sie sich beim Glühen nicht verbog; andererseits durften keine umfangreichen Körper als Stütze benutzt werden, die größere Mengen von Wärme aufnehmen und so ein sofortiges Einstellen des Tem-

peraturgefälles verhindern würden. Ein feines Glimmerblättchen wurde mit einem Schlitz von 5 cm bei 4 mm Breite versehen, an dessen beiden Seiten 0.5 mm vom Rande je 40 Löcher in einer Reihe durchgestoßen wurden. Es glückte nur durch einen Kunstgriff, durch diese Löcher den durch Ausglühen von allen Spannungen befreiten Platindraht spiralförmig durchzuziehen. Stets wurde sonst das dünne Glimmerblatt dabei zerrissen, bis daß zwei halbrohrförmige Schablonen (mit erweiterten Enden) aus dünnem Aluminiumblech

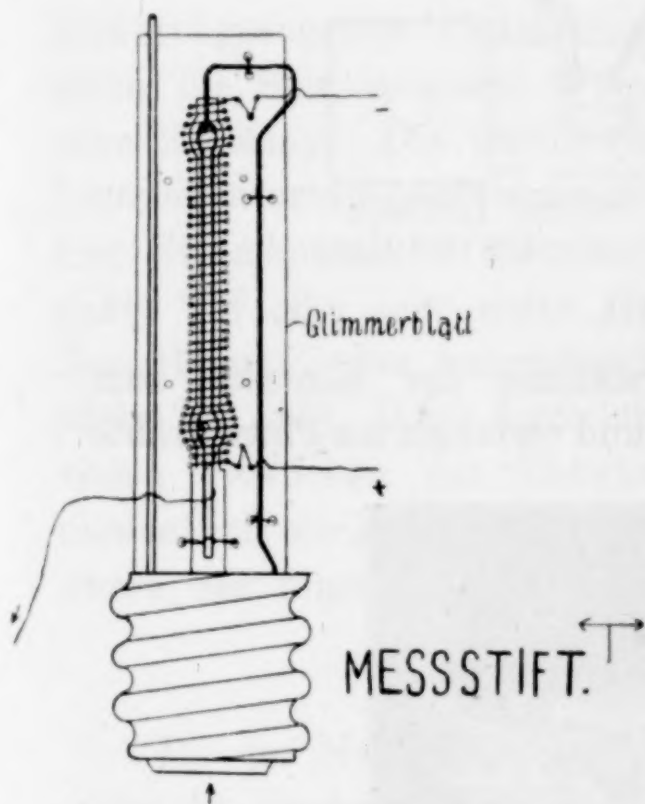


Fig. 1a.

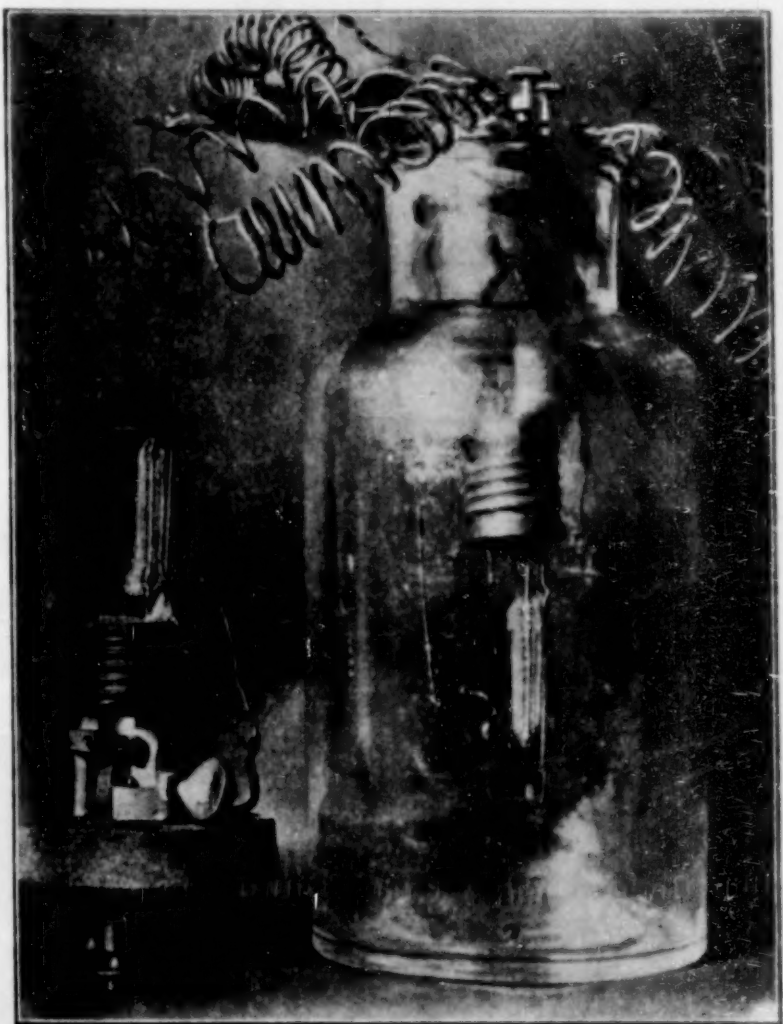


Fig. 1b.

zur Anwendung kamen, die zu beiden Seiten des Glimmerblättchens über den Schlitz hin, wie es beim Bau eines Gewölbes üblich, unverrückbar (mit Drähten) festgemacht wurden, so daß die beiderseitige Lochreihe eben frei blieb. Es konnte alsdann ohne Mühe der Platindraht durch diese hindurch in der gewollten Kreisform und Lage straff durchgezogen werden. Die Entfernung der Schablone geschah einfach durch Eintauchen des Glimmerblattes in verdünnte Salzsäure. Damit die Platinspirale dauernd fest in ihrer ersten Lage bleiben sollte, wurde an vielen Stellen der Draht durch zwei nebeneinander liegende Löcher geführt und dann eines derselben zweimal passiert, so daß der sich kreuzende Draht in sich verschlungen war.

Um den Nernststift in das System hineinzuführen, mußte er von der Fassung losgelöst werden. Das Glimmerblatt wurde tief in den

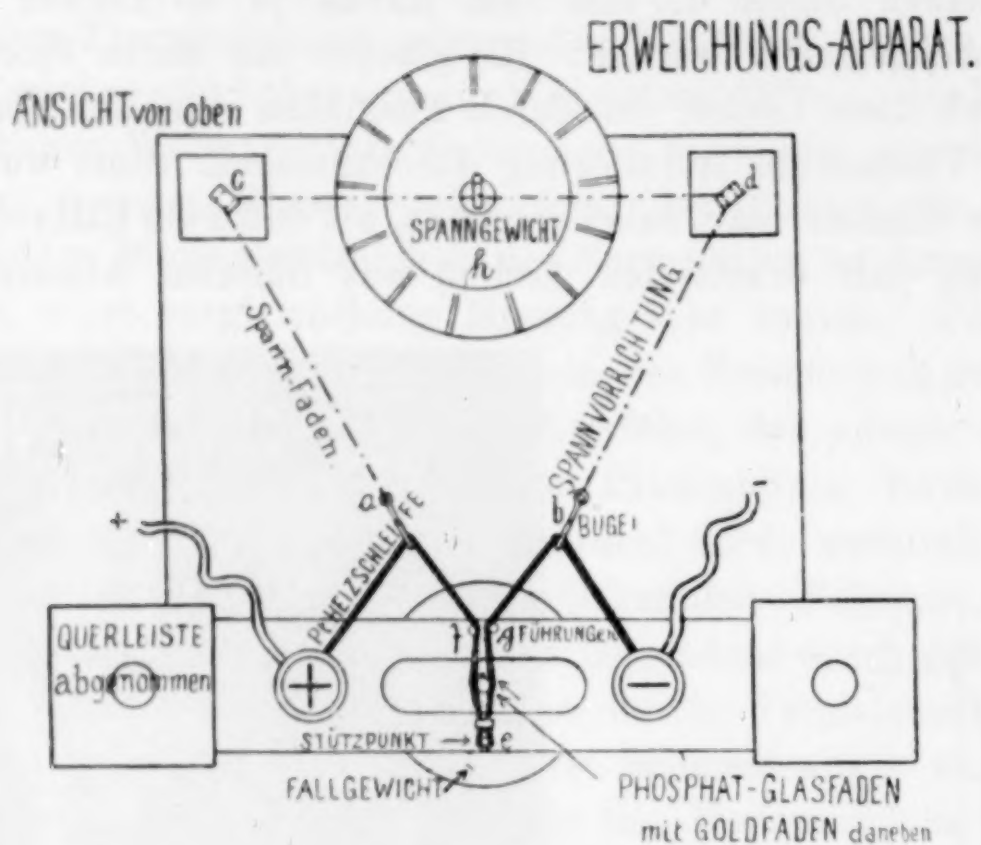


Fig. 2a (Seite 12).

Gips hinein fundiert. Zur Wiederherstellung der Kontakte zum Nernststift wurden die durchgeschnittenen und verlängerten Platindrähte

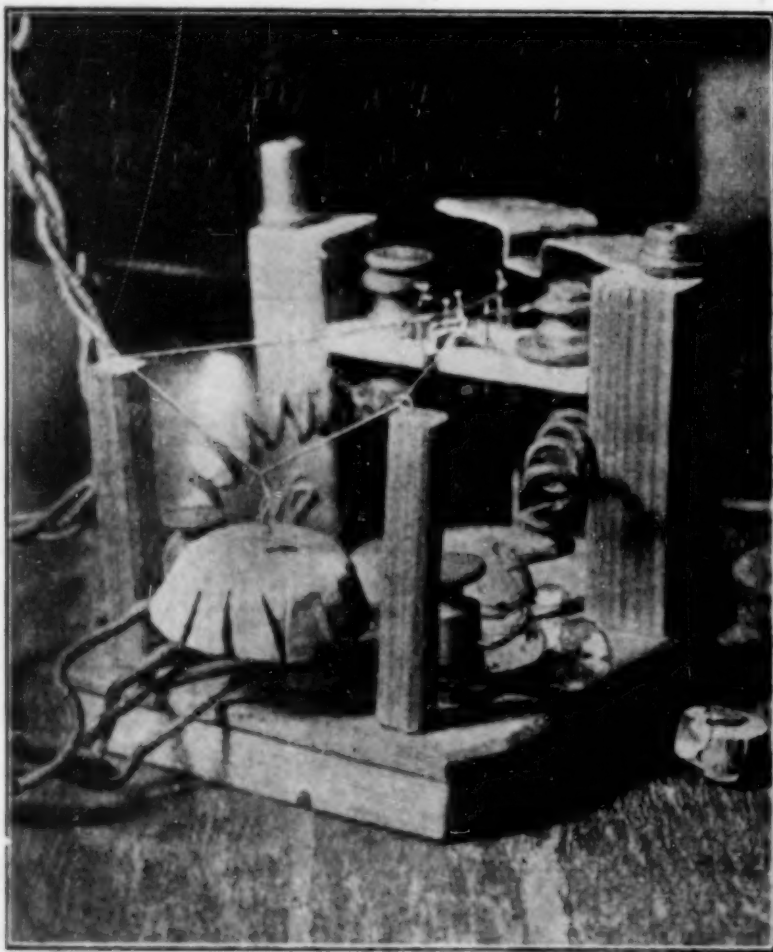


Fig. 2b. Seitenansicht von hinten aufgenommen.

mittels einer feinen Knallgasstichflamme an den leicht zusammengedrehten Flickstellen wieder verschmolzen. Derart konnten auch bei den Vorversuchen eingetretene Defekte der Heizspirale ohne weitere Mühe behoben werden. Das untere Ende des Nernststiftes wurde durch Drähte in seiner Lage gegen das Glimmerblatt völlig starr gesichert. Letzteres selbst wurde an dem emporgehenden Kontakte seiner ganzen Länge nach gestützt und stellenweise festgebunden. Die freibleibende schmalere Seite verbog sich indes beim Erhitzen derart, daß Heizdraht und Meßstift in der Mitte einander sich näherten. Es wurde daher ein federnder Eisenbügel gut in den Gips eingebettet, der von beiden Seiten bis oben das Glimmerblatt fest einklammerte. Die Heizstromzuleitungen wurden erst nach völligem Einbau an die durch mehrere Löcher hindurchgezogenen Platinenden angeschweißt. Derart konstruiert hatte die Spirale einen Widerstand von 6Ω (kalt) und brauchte etwa 2.5 Amp. Die Gewindefassung wurde auf einen gewöhnlichen Lampenuntersatz aufgeschraubt und dieser auf einen breiten, mit vier Stromkontakten versehenen Korkstopfen festgemacht. Dieser paßte auf eine sehr weite Flasche, in die also das System zwecks Beseitigung jedes unregelmäßigen Luftzuges hineingesenkt wurde (siehe Fig. 1 b). Diese Ausbildung der Apparatur gelangte erst nach vielen Versuchen zur Entwicklung. Die ihr anhaftenden Fehler, namentlich die Trägheit der Einstellung, wurden zum großen Teil noch durch den folgenden Apparat behoben.

Der Ausgleicher.

Da der Nernststift durch den Platinheizer auf eine Temperatur gebracht werden mußte, die weit über Rotglut lag, um das Gebiet der großen und gleichmäßigen Widerstandsveränderungen zu erreichen, entstand ein viel zu großer Gesamtausschlag im Voltmeter auch bei Anwendung nur eines Akkumulators. Diesen Meßstrom durch Widerstände abzdrosseln, hätte die Genauigkeit der Ablesungen proportional verringert, was vermieden werden mußte. Es empfahl sich eine Kompensationsmethode, die sich ja durch einfache Brückenschaltung des Meßstromes mit dem Galvanometer im Nullzweig hätte finden lassen. Aber davon hielt ab das Fehlen der geeigneten regulierbaren und ungewöhnlich hohen Widerstände, dann ferner die Überlegung, daß die Zeit ein Faktor ist, der bei der Erhitzung durch Bestrahlung eine erhebliche Rolle spielt. Bei nicht zu raschem Arbeiten muß der Glasfaden bald eine bestimmte

Temperatureinstellung aufweisen, weil die ihm sehr nahestehende Platinheizung in ihrer Ausstrahlung hauptsächlich nur ihn beeinflusst. Der Meßstift dagegen wird wegen der unvermeidlich in relativ großer Nähe angebrachten Schutz- und Stützkörper und der nicht veränderten Luft, deren Wärmeaufnahme langsam im Laufe der Versuche anwächst, die also ihrerseits heizend wirkt, nur nach einiger Zeit annähernd das gewünschte Maximum des Ausschlages hervorbringen. Auch hier mußte also kompensiert werden und dazu ist der genau gleiche Apparat geeignet, also ein zweiter Nernststift mit Heizspirale. Dies ergab in erster Linie eine Methode, um mittels eines recht kleinen Regulierwiderstandes (hier 25 Ω) einen solchen zu schaffen, der zwischen 200—100000 Ω sich regulierbar änderte. Der Apparat ist ein richtiger Widerstandsmultiplikator, der wohl zu anderen Zwecken verwendet werden könnte, da man durch Benutzung beliebig vieler Leiter zweiter Klasse von größeren Dimensionen in Parallel- oder Batterieschaltung und eines einfachen geringen Regulierwiderstandes für den Heizstrom, über eine ungewöhnlich große Klaviatur von hohen Widerständen verfügt. Die anderen erwähnten Schwierigkeiten finden sich durch diesen einen Apparat zum Teil wenigstens gelöst. Denn auch er speichert im Laufe des Versuches eine zunehmende Wärmemenge auf. Dieser Ausgleicher wurde derart in ein Brückenschema geschaltet, daß er im Galvanometer entgegengesetzte Ausschläge hervorrief, wie bei jeder Kompensationsmessung. Um große Ausschläge zu erzielen, lassen sich mehrere Meßakkumulatoren hintereinander geschaltet benutzen. Parallel zu den Stiften mußte noch ein Widerstand von 100 Ohm geschaltet werden, wovon $\frac{2}{3}$ etwa zu dem einen, das übrige zu dem anderen Brückenarme durch die Klemme zum Galvanometer geteilt wurde. Er war aus Konstantandraht von 0.50 mm Dicke zu weiten spiraligen Windungen gerollt, auf einem Glasstab lose angebracht und an sechs gleichen Teilen mit Stromzuführungen zwecks grober Einstellung versehen.

Die im Laufe eines Versuchs durch die Ausschaltung der Heizstrom-Regulierungswiderstände leicht verringerte Temperatur des Ausgleichers wurde etwas höher gewählt als die Durchschnittstemperatur, die der erhitzte Meßstift aufwies. Dieser letztere mußte bei der Nullage des Instrumentes seine niedrigste Temperatur haben, die möglichst hoch gewählt wurde, etwa bei Hellrotglut; durch die später bewirkte volle Verstärkung des Heizstromes war die höchst zulässige, durch die Platinverdampfung begrenzte Temperatur zu erreichen;

zugleich mußte der Zeiger im Meßapparat die Endhemmung der Skala anschlagen. Eine derartige Einstellung wurde in erster Linie ermöglicht durch die eben erwähnte, etwas ungleiche Verteilung der Widerstände in den zwei Meßbrückenarmen. Diesen Vorgängen hat sich die Erhitzung der Platinschleife durch geeignete Wahl ihres Querschnittes anzupassen, und zwar derart, daß sie beim Ausschalten der das Minimum des Heizstromes ergebenden Widerstände eine bestimmte Höhe erreicht. Es war nämlich im Interesse der Genauigkeit nicht möglich, mit nur einer Einstellung der konstanten Widerstände die ganze Versuchsreihe auf die Galvanometerskala zu bringen. Der tiefste Punkt der Skala entsprach dem niedrigst schmelzenden Phosphat; der höchste gibt dann, je nach der gewählten Temperatur und ihrer Entfernung von dem feststehenden niedrigsten Schmelzpunkt das Maß für die Genauigkeit, da diesem Intervall jedesmal der ganze Meßbereich der Galvanometerskala entspricht. War die Genauigkeit nicht von der gewünschten Größe, so half man sich durch Veränderung eines im Hauptschlußstromkreise des Heizstromes untergebrachten Ballastwiderstandes. Es wäre aber unrichtig, diese Empfindlichkeit über das Maß zu treiben, das die übrige Apparatur inne zu halten vermag, da sich natürlich mit der Zunahme der Meßgenauigkeit das in einer Versuchsreihe auf der Skala bestreichbare Temperaturintervall kürzt, und weil dessen Neueinstellung in höherer Lage für eine neue Gruppe höher schmelzender Gläser mindestens umständlich ist; ferner ist die Vergleichbarkeit der Schmelzpunktgruppen unter sich keine absolute.

Um alle Fehler durch thermisch zeitliche Nachwirkungen noch weiter zu beheben, wurde die Gesamtapparatur jedesmal eine Stunde vor Beginn der ersten Messungen bei mittlerer Beanspruchung durchgewärmt, ebenso in den zwischen zwei Versuchen liegenden Zeiträumen. Ferner war für eine genügende Unveränderlichkeit der Nernststifte im Laufe der Versuche dadurch gesorgt worden, daß dieselben vor ihrem Einbau längere Zeit bei sehr hoher Temperatur im elektrischen Ofen gebrannt wurden, wodurch sie ein kristallinisches Aussehen angenommen hatten.

• Erweichungs- und Reißapparat. (Fig. 2a, b.)

Eine aus Draht von 0.025 mm gefertigte Platinschlinge, die in einer Spiralwindung sich eng um den Glasfaden herumschlang und beiderseits an zwei Stromkontakten endete, schien das Wesentliche der Apparatur sein zu müssen. Die Feinheit des Drahtes, die von

der zu bewirkenden Tiefe der Erweichung und daher auch von der Glasfadendicke abhing, ließ sich allerdings nur durch Versuche ermitteln. Am unteren Ende des Phosphatfadens war ein Gewicht anzubringen, das ebenso in seiner Größe den zu erfüllenden Bestimmungen durch Versuche angepaßt werden mußte. Es wurde zwischen 5 und 200 g ausprobiert und bestand bei den Versuchen aus genau übereinander legbaren kreisförmigen Bleiplättchen, durch deren Mitte ein an der untersten Platte befestigter Stift hindurchführte. Da alle mechanischen Klemmvorrichtungen den Glasfaden zersprengten, wurde die Verbindung zwischen Gewicht und Glasfaden in bestgeeigneter Weise einfach mittels Siegellack durchgeführt. — Zur Befestigung nach oben war ein Querstück von dem seitlichen die Stromzuführung tragenden Gestell aus, vorgesehen. In einer Durchbohrung desselben war ein kurzes Stück Glaskapillare durch einen Korken geführt, der selber in einem Brettchen ruhte, das in jeder Richtung verschiebbar und fest zu klammern war. Durch diese Kapillare wurde der Glasfaden geführt, dann durch die geweitete Platinschlinge und durch eine zweite Kapillare zum Gewicht. Oben wurde eine Spur Siegellack aufgebracht. Das Behandeln der Schlinge aus diesem kaum sichtbaren Platinfaden, war eine sehr empfindliche Arbeit, die sehr oft durch Bruch zu dem noch schwierigeren Ersatz und der Neueichung des Drahtes führte. Es wurde derart operiert, daß eine enthärtete Nadel, deren Spitze hakenförmig umgebogen war, den ausgeglühten Platinfaden ergriff und durch einmalige Drehung die Schlinge in ihm hervorrief, die dann durch eine breitere Nadel geweitet wurde. Nach Durchführen des ca. 0.4 mm dicken Glasfadens wurde der Draht leicht angezogen, so daß die Schleife den Faden in einer regelmäßigen schwach spiralförmigen Windung umschlang, ohne daß Kurzschluß in derselben bestand. Wie sehr unpraktisch auch die Behandlung einer solch empfindlichen Apparatur erschien, sie war theoretisch wegen der ungemein schmalen Erhitzungsfläche als allein aussichtsvoll zu betrachten und konnte erst mit Änderung der Methode in Fortfall kommen. Nach Einführung der beschriebenen indirekten Messung konnte übrigens der Platindraht von 15 auf 2 cm Länge reduziert werden. Der Apparat wurde dann weiter, um nicht unnütz lange Glasfäden zu erfordern, in den kleinst möglichen Dimensionen gehalten und in einem Exsikkator untergebracht, durch dessen Seitentubus die Stromleitungen gingen, um so den für die Windströmungen äußerst empfindlichen glühenden Platindraht aufs beste zu schützen. Unter

dem Gewicht befand sich ein Kontakt, der eine Klingel auslöste, um die Aufmerksamkeit von der steten Beobachtung des Fallvorganges ablenken und der übrigen Gesamtapparatur zuwenden zu können. Er bestand aus einem ausballancierten Hebelarm als erstem Pol, der auf den zweiten, ein breiteres Blech, beim Fall des Gewichtes heruntergedrückt wurde. Dieses ganze als Erweichungs- und Reißapparat fungierende System mußte nun seine Stellung im Schaltungsschema finden.

Die Gesamtschaltung. (Hierzu Fig. 3 u. 4).

Die Heizspiralen für Meßstift und Ausgleicher hatten kalt ca. 5 und 6 Ohm Widerstand und verlangten ca. 2 Amp. zu normalem Betrieb. Die Platinschleife des Erweichers stellte in den verschiedenen Ausführungen ganz ungleiche Ansprüche an den Strom; sie hatte bei einer der letzten Ausführungen 4 Ω kalt und verbrauchte bis zum Rotglühen gegen 0.3 Amp. Da unter allen Umständen Meßstift und Platinschleife durch den gleich beeinflussten Heizstrom beschickt werden mußten, wurde in diesem Falle die Anbringung des Erweichungsdrahtes in den Nebenschluß zur Notwendigkeit. Das im parallel liegenden Teil nötige Spannungsgefälle konnte durch einen schwachen Nebenschlußwiderstand bewirkt werden. Es war aber zu beachten, daß alsdann eine unerwünschte Beeinflussung der Stromverteilung infolge der Unveränderlichkeit des kalt bleibenden Widerstandes erfolgen mußte. Daher wurde bei dieser Ausführung als Nebenschlußwiderstand der Platinschleife ein derselben ähnliches aber kürzeres Platinband gewählt, das mit erhitzt wurde, indem es an den Polen des Erweichers kurz geschaltet war. Um jedoch den Apparat zu vereinfachen wurden bei der letzten Ausführung der Platinschleife die Dimensionen derselben durch Ausprobieren so gewählt, daß jeder Nebenschluß zu ihr fortfallen konnte, indem Heizschleife und Meßstiftspirale den ungeschwächt gleichen Heizstrom erhielten. Derartige Anordnungen wie die letzt beschriebenen wurden bevorzugt wegen der nötigen Ersparung an Widerständen, namentlich in bezug auf die bei der Messung, nach einmaliger Einstellung des ganzen Systemes, zur Heizstromregulierung ausschließlich benutzten Schiebewiderstände.

Die zur Bedienung der Apparatur nötige Voltstärke hätte sich fast einzig aus dem Widerstand der Meßstiftspirale herleiten lassen. Es stand aber eine sehr konstante Batterie von 175 Volt zur Verfügung, und um an Widerständen zu sparen, wurde hier wieder ein Neben-

schluß angeordnet. Die Batterie wurde auf eine Reihe hintereinander liegender Ballastwiderstände von zusammen $50\ \Omega$, wovon 20 Ohm regulierbar waren, geschaltet. Im Nebenschluß dazu kam die

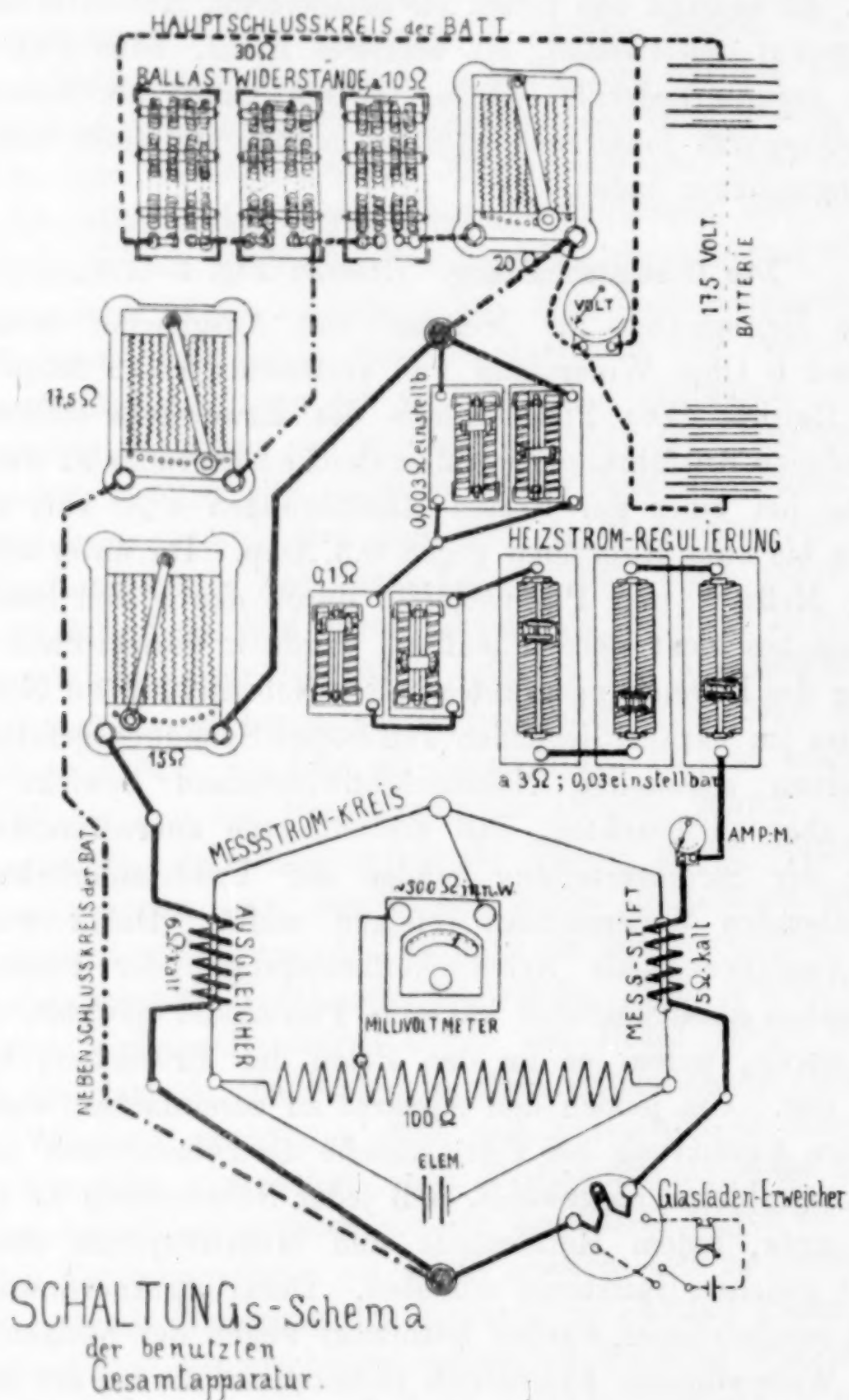


Fig. 3.

eigentliche Schaltung zu liegen, und zwar so, daß die benötigte Anzahl Volt von der letzten Klemme des regulierbaren und einer des geeigneten Ballastwiderstandes abgezweigt wurde. So entstand die Möglichkeit mit ca. 10 Ohm weitgehende Heizstromveränderungen vorzunehmen.

Die meisten Widerstände stammten von elektrischen Öfen her, die Heizstromregulierer waren dagegen Schiebewiderstände, welche eigentlich für Elektrolysen bestimmt waren und in bezug auf scharfe Einstellung leider zu wünschen übrig ließen. Drei davon hatten je 3 Ω und waren auf 0.03 Ω einstellbar. Bei der eigentlichen (Kontroll-)Messung eines Erweichungspunktes konnte nach ungefährrer Feststellung des Punktes eine genauere Einregulierung mittels

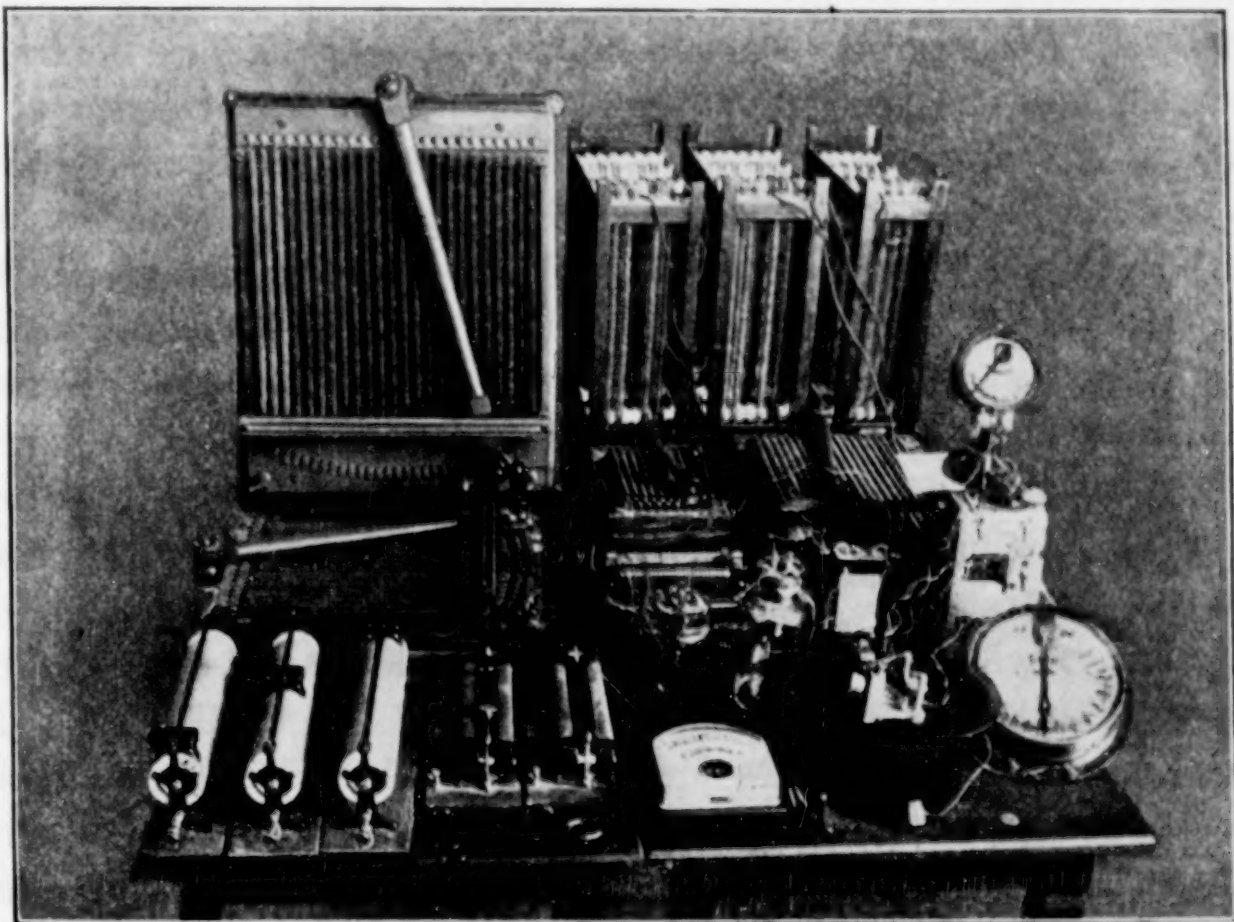


Fig. 4. Ansicht der Gesamtapparatur (siehe Fig. 3).

vier feinerer Schiebewiderstände erfolgen; davon waren zwei à 0.1 Ω hintereinander und zwei parallel geschaltet, mittels deren eine Einstellung bis zu 0.003 Ω ermöglicht wurde. Es wurde das Maß der Genauigkeit eingehalten, welches nicht durch die theoretische Seite der Methode, sondern durch die mangelhaft zusammengefügte Apparatur bedingt war.

Das schon erwähnte Galvanometer von Siemens & Halske war ein Millivoltmeter, wie es zu pyrometrischen Messungen bestimmt ist, und zwar ohne Fadenaufhängung wegen der erwünschten großen Dämpfung. Zur Apparatur gehörte noch ein Voltmeter, das an dem Pole der Batterie lag. Diese wurde nämlich nur auf dem konstanten Teile der Akkumulator-Entladungskurve benutzt, auf die ihre Spannung auch nach dem Wiederaufladen erst heruntergelassen wurde. Ein in der Schaltung angebrachtes Schwachstrom-Ampère-

meter diene vor allem bei der ersten Einstellung der Apparatur; es wurde damit ausprobiert, wie viel Strom zum Erhitzen des Erweichungsdrahtes benötigt wurde, bis daß der tiefst oder höchst schmelzende Phosphatfaden zum Fließen gelangte und danach die Einstellung bewirkt.

Bei den in der zweiten Versuchsreihe untersuchten hochschmelzenden Phosphaten mußte ein Zurückbringen des Galvanometerzeigers in die Nullage infolge Erschöpfens der Skala erfolgen. Dies wurde vor allem durch Veränderung des Vorschaltwiderstandes im Nebenschlußarm des Ausgleichers erreicht, wobei an den Widerständen des Batteriekreises leicht nachreguliert wurde. So waren die relativen Versuchsbedingungen wenig geändert und da überdies die letzt gemessenen Fäden nochmals mit der neuen Widerstandsverteilung kontrolliert wurden, konnten die beiden Reihen von Versuchsergebnissen übereinander zu einem einzigen genügend zusammenpassenden Gesamtkurvenbild vereinigt werden.

Gleich bei den ersten Versuchen zeigten sich am Galvanometer eine Reihe von Störungen an, die von den Nernststiften her kamen. Es trat eine große Unregelmäßigkeit in den Angaben ein und sogar nach Ausschalten aller Stromquellen noch ein recht bedeutender allerdings umgekehrt wirksamer Zeigerausschlag, der seine Richtung mit der des Meßstromes wechselte und auch nach dem Erkalten der Stifte fortbestand. Zweifellos handelte es sich hier um Polarisationserscheinungen; dieselben kamen her von dem immer etwas feuchten Gips, der die Gewindefassung füllte, und durch den beide Stromzuführungen zum Meßstift herauskamen, ein Umstand, der anfangs keine Beachtung gefunden hatte. Der untere Kontakt wurde daraufhin durchschnitten, verlängert und frei durch die Luft hinausgeführt und so die Schwierigkeit beseitigt. Nun traten andere Erscheinungen hervor. Es kamen im Apparat schwache Ströme vor, die sich völlig unabhängig von jeder Stromrichtung zeigten und beim Abkühlen verschwanden. Es waren Thermoströme. Sie wurden umgeschaltet in der für die Messung günstigen Richtung, da sie mit der Temperatur genügend einfach proportional verlaufen. Sie waren dadurch entstanden, daß von den früher gleichartigen Stromzuführungen des Meßstiftes die eine statt am Nickeldraht auf Kupfer aufgeschweißt worden war, was sich leichter bewerkstelligen ließ. Bei einer Neueinrichtung wären alle Zuleitungen aus Platindraht nach oben aus dem thermischen Bereich zu führen gewesen. Aber die Reihe der Störungen war noch nicht erschöpft. Es kamen

nämlich manchmal ruckweise erhebliche Störungen im Meßkreise zum Ausgleich, deren ganz unregelmäßiges Auftreten nur Erdströmen zugeschrieben werden konnte. Wurde irgend einer der isolierten Drähte des Meßstromes angefaßt, so entstand schon ein Ausschlag, der auf der Temperaturskala bis zu 400° betragen konnte. Alle Drähte des Meßstromes wurden daher frei durch die Lüfte geführt, so daß nirgends eine auch nur vorübergehende Berührung derselben mit nicht vom Erdschlusse isolierten Körpern stattfand. Hiermit endete auch die herrschende Unsicherheit.

Das Einspielen der Galvanometernadel bei jeder Messung in die endgültige Maximallage blieb stets etwas abhängig von der Zeit, was aber, bei Beobachtung der schon gegebenen Vorsichtsmaßregeln und in Rücksicht auf die zur Erwärmung des Phosphatfadens ohnehin benötigte langsame Ausschaltung des Heizstromregulierers, schließlich ohne Schaden geblieben sein wird. Es zeigte sich denn auch, daß der einer bestimmten Widerstandsänderung entsprechende Ausschlag immer genügend übereinstimmend wieder zu erhalten war, eine Kontrolle, die öfters gemacht wurde.

Das Kalibrieren der Glasfäden.

Es wurde eine Methode zur Herstellung von geeichten Glasfäden ausgearbeitet. Als Grundlage diente die Eigentümlichkeit der Glasfäden, bei beschleunigtem oder fortgesetztem Ziehen in weichem Zustande zu immer dünneren Querschnitten zu verlaufen, wobei notwendigerweise jedes Zwischenkaliber an einem gewissen Abschnitt besteht. Es erübrigt sich dann nur die Auswahl der richtigen Stelle in diesem kontinuierlichen Kaliberübergange. Hierzu genügt ein genaues Lochkaliber, in das man den schwach konisch zulaufenden Faden fallen läßt, bis er gerade stecken bleibt. 1 mm unter dieser Stelle macht man mit einem Farbpinsel ein Erkennungszeichen, zieht den Glasfaden heraus und kürzt ihn oben und unten zweckentsprechend mit der Scheere ab. Zur Ausführung des Verfahrens wurde in die auf die richtige Temperatur abgekühlte Schmelze, ein an dem betreffenden Ende gut abgerundeter dicker Platindraht eingetaucht, und erst langsam, dann mit gleichmäßig wachsender Schnelligkeit jedesmal ein Faden von nicht über 50 cm Länge gezogen, den man glatt über der Schmelze wegschnitt; auch alle Fadenbruchstücke wurden quantitativ in dieselbe zurückgegeben. Dann kamen die Fäden in das Kaliber, das wie folgt hergestellt wurde: Kapillarglas wird in einzelne Stückchen glatt abgebrochen,

diese an einer Seite zugeschmolzen, dann auf einem Stein bis zum Wiedererscheinen der äußersten Lochspitze abgeschliffen; auf dem Rasiermesserstein wird dann solange poliert, bis das Loch eine ganz bestimmte Weite hat. Dies ermittelte man so, daß eine fein zulaufende Nadel, die an bestimmter Stelle der Spitze eine Marke trug, in diese Öffnung eingesenkt wurde; es mußte so lange poliert werden, bis sie genau zur Marke einfiel. Die Kaliber wurden in verschiedenen Durchmessern zur Auswahl des für die Versuche best geeigneten hergestellt und in durchbohrte Korken gesteckt, welche in eine gemeinsame Holzfassung auf einem Stativ so angebracht wurden, daß ohne weiteres die Glasfäden von oben nach unten durchgesteckt werden konnten. Diese Methode macht in ihrer Ausführung keine Schwierigkeiten, solange man es mit guten Gläsern zu tun hat und erlaubt sehr rasches Arbeiten.

Erste Versuche.

Ein solcher kalibrierter Glasfaden wurde nun in die feine Drahtschlinge des Erweichungsapparates gespannt, und unter langsamer Ausschaltung des Widerstandes der Strom bis zum Bruche des Fadens gesteigert. Der Bruch war sehr plötzlich eingetreten; die Zerreißstelle sah glatt abgeschnitten aus und hatte nur an einer Seite, dort wo die Schlinge sich öffnete, ein kaum sichtbares Fädchen ausgezogen. Ein Kontrollversuch gab aber einen Ablesungswert, der vom ersten um ca 15% abwich. Da ein Fehler von 2% schon unerwünscht war, wurden alle vorhandenen Fadenkaliber durchprobiert, jedoch ohne Erfolg. Es wurde die Gewichtsbelastung bis zur Bruchgrenze im kalten Zustand, gesteigert, oder bis zum Nullwert vermindert, ohne die Genauigkeit zu erreichen. Die Ursache wurde der Platinschleife zugeschrieben, die den Glasfaden unregelmäßig und in den verschiedenen Versuchen ungleich berührte. Ein doppelt so dicker Platindraht, der genauer die einmal gegebene Form beibehielt, gab aber nur bisweilen untereinander gleiche Resultate. Das spiralförmige Erhitzen des Querschnittes konnte an sich schädlich sein. Es wurde daher aus Platinblech von 0.025 mm Stärke ein sehr schmaler Streifen geschnitten, in dessen Mitte zuerst ein quadratisches, bei späteren Versuchen eine Reihe runder Löcher bestimmten Kalibers eingearbeitet wurden. Dies bildete den Ersatz für die Platinschleife, indem der Glasfaden durch die Öffnung bis zum Steckenbleiben durchgeführt wurde, worauf er oben im Querstück festgekittet und unten belastet wurde. Abgesehen von einer

bald eintretenden Deformation des kalibrierten Loches im Platinband blieben die Resultate hinter den Erwartungen weit zurück. Darauf wurde der Vorgang beim Reißen genau beobachtet und es zeigte sich bei einer gewissen Temperatur ein Ruck am Gewicht, wobei der Glasfaden um ein sichtbares Stückchen nach unten floß, dann aber erstarrte die geheizte Stelle und die sinkende Bewegung hörte auf; die ausgezogene Stelle hatte die unmittelbare Nähe des Heizbandes verlassen und eine unregelmäßige Lage dazu angenommen, die eine erneute sehr verstärkte Wärmezufuhr nötig machte und scheinbar dadurch die Abweichung der Messungen verursachte. Auch höchste Belastung half nicht genügend. Der glühende Heizkörper mußte also unbedingt dem wegfließenden Glase in seiner jeweiligen Lage nachfolgen. Man kehrte also zu Drähten zurück. Erst wurde ein Platindraht in fester Lage ausgespannt, gegen den der Glasfaden, der, in ein weiteres Glaskaliber festgesteckt, von oben freischwingend herunterhing, durch das Fallgewicht kontinuierlich festgedrückt wurde. Das schlechte Ergebnis und die Beobachtung des Vorganges zeigten, daß hier die Zeit jedenfalls eine große Rolle spielte, da der glühende Draht, in Temperaturen wo die Erweichung noch keinen Bruch veranlassen konnte, bei langsamem Arbeiten ein förmliches Durchsägen des zu stark angezogenen und gegengedrückten Fadens bewirkte. Es wurde daher die Versuchsvorrichtung umgekehrt und der dünne Platindraht durch ein minimales Gewicht gegen den unbeweglich gelagerten Glasfaden geführt. Hier versagte die Vorrichtung mehr als zuvor, weil der Heizdraht bei zu hohem wie bei zu niederem Gewicht die zeitliche Beeinflussung nicht aufgab und ferner auch noch ganz unregelmäßigen Spannungen, die sich seiner Verschiebung entgensetzten, unterlag.

Daß hier, in der zeitlich ungleichen Erhitzungsweise bei allen Ausführungsarten die Mißerfolge ihre Ursache hatten, ließ sich aus speziell in dieser Hinsicht gemachten Versuchen erkennen. Aber nur wenn die Natur der Gläser einen Einklang nicht erlaubte mit dem erstrebten Ziele, einen festen Kern innerhalb einer erweichten Masse zu belassen, konnte eine solche Erklärung auch beim Arbeiten mit den dünnsten Platindrähten Geltung haben. Wie weit die an die Benutzung solch dünner Drähte geknüpften Erwartungen eigentlich hätten berechtigt sein müssen, lehrte der deutliche Geruch nach Ozon, das sie beim Glühen durch das in ihrer Nähe verursachte große Temperaturgefälle erzeugten. Dieses Gefälle hätte für die Versuche sicher genügen müssen und es erwies sich, daß lediglich

die für diese Zwecke zu große Wärmeleitfähigkeit des Glases das richtige Temperaturgefälle im Innern des Glases selbst nicht entstehen ließ. Hielt man nämlich gegen den freiglühenden Draht einen der Glasfäden, so war auch an der nicht bestrahlten Seite kein ausgeprägter Unterschied in den Erweichungserscheinungen zu beobachten, so daß er sich beim ersten seitlichen Erweichen ohne Bruch durchbiegen ließ. Anders hätte das Verhalten bei den dickeren Fäden sein können, aber es blieb dennoch das Verhältnis der erweichenden zur starren Masse ein derart schlechtes, daß eigentlich nur erstere vorlag. Die Fadendicke noch weiter zu steigern, war darum nicht angebracht, weil die Durchweichung derselben unter Wärmeaufnahme, an sich eine schließlich nicht mehr zu vernachlässigende zeitliche Größe würde.

Die Erkenntnis der Ursache für die beschriebenen Mißerfolge führte zu ihrer Beseitigung durch die folgende Umgestaltung der Arbeitsweise. Statt des inneren Kernes aus hartbleibender Glasmasse mußte ein künstlicher, beispielsweise aus Edelmetalldraht bestehender Kern, der in dieser Hitze überhaupt nicht erweicht, zum Ziele führen. Wurde dem Glasfaden ein recht dünner Golddraht (0.07 mm) zugekittet, so war auch die gesuchte feste Stütze des erweichten Glases gegeben. Die nunmehr erfolgten definitiven Messungen fielen in der Tat entsprechend gut aus.

Es gelang nicht den Golddraht gleich mit dem Phosphatglasfaden aus der Schmelze zu ziehen, da sich das geschmolzene Glas in Tropfen am Goldfaden sammelte. Beide etwa zusammen durch eine Platindüse durchzuspritzen, war zu umständlich. Es genügte auch völlig, den gut gespannten Golddraht oben und unten mit Siegellack an den Glasfaden festzukitten. Einige Fehlresultate zeigten, daß das Gewicht ganz gleichmäßig beide beanspruchen muß, also genau zentrisch zu ihnen liegen soll. Daher wurde durch ein Stück Glaskapillare ein Bindfaden geführt, dessen eines Ende mit einem Haken versehen war, während ein Knoten im anderen das Herausfallen hinderte. Durch dieselbe Kapillare wurde der Golddraht, dann das untere Ende des Glasfadens durchgesteckt und letztere beide durch etwas Siegellack an jedem Ende leicht zusammengekittet. Solange das Klebemittel noch weich war, wurde an beiden Enden ein leichter Zug ausgeübt um den Haken nach unten zu ziehen, so daß der Siegellacktropfen durch den Bindfaden in die gerade Linie gedrängt und ferner der Golddraht straff gespannt wurde.

Der obere Teil des Apparates (s. Fig. 2a, b) mußte möglichst ein senkrechtes Einstellen erlauben. Eine dünne verschiebbare Metallleiste führte von den beiden Seitenstützen des Apparates über die Platinschleife hinweg, wo sie eine Einbuchtung nach unten aufwies um nicht unnütz lange Glasfäden zu benötigen. Dort, senkrecht über der Öse des Fallgewichtes war ein feines Loch eingebohrt, durch das die auch oben bereits leicht zusammengekittete Goldfadenkombination, nach Passieren des Platinheizbandes von unten aus durchgeführt wurde. Dann wurde ein Tropfen Siegelack aufgebracht, ohne die bereits geklebte Stelle allzusehr aufzuweichen. — Das Gewicht hatte zwei Führungen erhalten. Es wurde so bemessen, daß der Goldfaden, wenn er davon allein beansprucht war, mit genügender Kraft zerrissen wurde (hier 40 g). Die ganze Golddrahtrolle war sorgfältig durch Glühen im elektrischen Ofen von allen Spannungen befreit worden. In der beschriebenen Apparatur konnten noch Glasfäden von 1 cm Länge eingespannt werden.

Auch die Platinschlinge mußte eine weitere Entwicklung erfahren. Die gesammelten Erfahrungen veranlaßten zur Anwendung eines schmalen Bandstreifens, der den Querschnittsveränderungen sich etwas anpassen könnte, ohne den Glasfaden zu durchsägen. Im Gegensatz zu früher konnte, seit Verwendung des Goldfadens, durch eine breite Erhitzungsstelle sogar ein günstigeres Arbeiten erzielt werden, insofern dadurch dem Glasfaden Gelegenheit gegeben war, eine bei der ersten Erweichung infolge ungenügender Spannung des Goldfadens eintretende Querschnittsverminderung auf eine größere Fadenlänge unschädlich zu verteilen. Eine solche Querschnittsabnahme während des Versuches hatte ihren Grund schon in der größeren Ausdehnung des leicht erwärmten Goldfadens, welche eine Entlastung desselben und ein Sichsetzen des eben erweichten überbeanspruchten Glases zur Folge hatte. Der Golddraht mußte so bemessen sein, daß er nicht schon bei diesem zeitlichen Vorgang brach, sondern erst wenn das hier noch sehr zähe Glas eine größere und bei allen Versuchen gleiche Weichheit angenommen hatte. Die an sich schonende Wirkung des Platinbandes auf den Glasfaden wurde durch eine Spezialkonstruktion besonders gefördert. Von den Stromkontakten ging dasselbe in Form eines **M** (in Fig. 2a ist das Band eingezeichnet) zu einem auf der Vorderseite jenseits des Glasfadens angebrachten vertikalen Stützpunkte, an dem es in der Mitte herumgeleitet wurde; vorher aber durchlief es mittels zweier Führungen *fg* eine fast parallele Strecke, in der es

einen sehr schmalen Spalt zwischen sich offen ließ, in welchem der vertikal durchgesteckte, etwas weitere Glasfaden nur äußerst leicht eingeklemmt wurde; der Golddraht wurde so gekehrt, daß er nicht in schädliche Berührung mit dem glühenden Platinband kam. Bei einer solchen Ausbildung des Heizbandes war es leicht, durch ein relativ hohes Gewicht (h) die Schleife des Bandes straff zu halten, indem an zwei Knickpunkten gleich hinter den Stromzuführungen leichte eiserne Bügel a und b ansetzten, die durch einen Bindfaden verbunden waren, welcher zwischen zwei Führungen c und d von einem gemeinsamen Spanngewicht h belastet wurde; bei einer Entlastung von diesem Gewicht weitete sich der vom Platinband gebildete Spalt auf. Diese immerhin brauchbare Anordnung blieb doch die schwächste Stelle der Gesamtapparatur, und zwar wegen der schlecht gearbeiteten Führungen und sonstiger mechanischer Mängel, zu denen Spannungen im Platinbande gehörten, die dasselbe trotz der Belastung stellenweise von dem Glasfaden abbiegen konnten. Eine geringere Bandbreite als die gewählte von 2.5 mm, würde hier vielleicht günstiger gewirkt haben. — Nach jeder Messung soll der erweichte Faden von der noch glühenden Platinschleife entfernt werden, besonders gut aber etwaige ausnahmsweise zurückbleibende aufgeschmolzene Massen, wobei man den Heizstrom am besten stärkt. Selbstverständlich darf man den Golddraht nicht so stark wählen, daß der erweichte Glasfaden seine Form zu verlieren beginnt ehe der Bruch eintritt. Der Golddraht wird bei allen normal verlaufenden Versuchen an der erhitzten Stelle, bei der die Festigkeit eine etwas geringere ist, reißen müssen, was insofern größere Genauigkeit der Bruchbelastung verursacht, als der Bruch sonst eine beliebige, irgendwie schwache Stelle des Fadens aussuchen würde.

Die nach der beschriebenen Methode ausgeführten Messungen ergaben schätzungsweise eine Genauigkeit von $\pm 1^\circ$; somit hatte man es in der Hand, bei den Gläsern Punkte gewisser Erweichung mit einer relativen Schärfe festzulegen, die derjenigen der Methoden zur Messung der Schmelztemperatur gut definierter Kristalloide gleichkommt.

Andere Methoden und Vereinfachungen.

Bei den anfänglichen Mißerfolgen mit der erstbeschriebenen Apparatur war eine andere Methode bereits bis über die Vorversuche entwickelt worden. Wenn sie nicht dasselbe hohe Maß der Genauigkeit zu ergeben vermag, so hat sie doch vor der benutzten Methode

den Vorteil einer großen Einfachheit. Sie gehört zur zweiten Kategorie von Methoden, wo nämlich der Temperatur konstante Wege gegeben werden, die Zeit aber als zu messende Unbekannte fungiert. Ein schmaler Rohrofen von sehr großer Wärmekapazität wird durch ein tagelanges elektrisch bewirktes Heizen auf ganz konstante Temperatur gebracht: der Glasfaden wird in einen, seine zu rasche Erhitzung verhindernden Quarzglaszylinder eingeschlossen, nachdem er oben am Verschlußstück befestigt und unten mit einem länglich zylindrischen Gewicht belastet ist; dann wird das System in den glühenden Ofen rasch gesenkt. Man zählt die Zeit die vergeht, bis das Gewicht den zähflüssigen Faden herunterreißt oder zu einer gewissen Länge auszieht. Auch hier mußte eine genau kalibrierte Stelle zum Fließen gebracht werden. Das läßt sich folgendermaßen erreichen: Man hängt den wie gewöhnlich schwach konischen Faden mit dem feineren Ende nach oben und läßt vorher ein recht dünnes aber breites, mit einer kalibrierten Durchbohrung versehenes rundes Platinplättchen, um den Faden herum bis zu der Stelle einfallen, wo es stecken bleibt. Es geht mit in den Ofen; das gut leitende Metallplättchen, das überdies den erhitzten Rohrwandungen nahe kommt, verursacht dort, wo es den Glasfaden berührt, die Bildung einer heißeren Stelle, die als erste erweicht und unter der Belastung kurz abfließt.

Zwischen Heizwicklung und eigentlichem Ofeninnenrohr befand sich Kieselguhr. In diese eingebettet lagen im horizontalen Mittelquerschnitte des Ofens ringförmige Metallbleche, welche die Wärme nach dem Zentralpunkt konzentrieren sollten. Am besten ist der Ofen unten gänzlich geschlossen, und nur die Stromzuleitungen der dort liegenden Kontaktstelle der elektrischen Klingel führen hinein. Oben ist nur die zum Beschicken eben notwendige Öffnung vorgesehen, die zugleich als Führung dient und stets sofort wieder abzuschließen ist. Um den Glasfaden nicht unnütz lang zu machen, schmilzt man die Enden desselben zu Kügelchen zusammen, nachdem sie durch gelochte Ansätze aus Speckstein durchgeführt sind. Diese letzteren führen unten den Haken zum Gewicht, oben die Verkeilung mit dem umgebenden Quarzröhrchen, das miteingeführt wird. Die Temperaturzunahme tritt hier auf als Funktion der Zeit, sie befolgt einen stets gleichen Kurvenweg, den man ermitteln muß und zwar am einfachsten durch Ersatz des Glasfadens bei einem der Versuche durch ein geeignetes Thermoelement und Aufzeichnung der Erhitzungskurve. Zählt man die Zeit, die der jeweilige Phosphat-

faden bei seiner Untersuchung braucht bis zum Reißen, so kann man aus der einmal festgelegten Erhitzungskurve ohne weiteres die entsprechende Erweichungstemperatur entnehmen. Diese, von dem bestimmten Belastungsgewicht ausgesuchten, jeweiligen Fließpunkte kann man also in Temperaturen auftragen und als Punkte einer gleichen Zähigkeit in absolutem Maße unter sich vergleichen (statt der Zeit kann auch die Temperatur an einem jedesmal mit eingeführten geeigneten Thermoelement im Momente des Bruches direkt gemessen werden). Abgesehen von mechanischen Mängeln wird die Genauigkeit praktisch um so größer sein, je langsamer die zeitliche Abwicklung der Temperaturkurve erfolgt. Natürlich sind die hierzu verhelfenden Schutzrohre des Glasfadens auf normale Temperatur gekühlt und stets gleich rasch einzuführen.

Solchen einfachen Methoden wäre insofern Beachtung zu schenken, als sie den Glashütten, speziell solchen die schwer schmelzbare Glassorten herstellen, die Möglichkeit gäben, in wenigen Minuten die Charge oder die fertigen Gläser auf ihren relativen Erweichungswert (für den der des umgeschmolzenen Quarzes als Normale festgesetzt werden könnte) mit großer Schärfe zu prüfen. Jede Unregelmäßigkeit in den Glasschmelzen überhaupt, ließe sich besser und einfacher mittels dieser thermischen Analyse feststellen und theoretisch deuten als mit bloßen chemischen Analysenzahlen. Wo elektrischer Strom fehlt, kann man sich durch schmelzende Metalle usw. einen Ofen von auf kurze Zeit konstanter Temperatur unschwer einrichten.

Auch die in vorliegender Arbeit benutzte und ausführlich beschriebene Methode läßt wesentliche Vereinfachungen und Verbesserungen zu, so daß sie in dieser neuen Ausbildung, zu der bisher wegen mangelnder Methoden aufgeschobenen thermischen Durchforschung der Gläser, ein genaues und einfaches Hilfsmittel ergeben könnte. Die (Gold-) Drahtmethode wäre folgendermaßen umzuarbeiten: Vor allem genügt ein kleiner Akkumulator für die ganze Schaltung. Die beiden Nernststifte werden durch zwei einander kompensierende Lötstellen eines Eisenkonstantan-Thermoelementes ersetzt. Die beiden gut gestützten, in unmittelbarer Nähe je einer Lötstelle zu zwei oder drei Windungen gedrehten Platinheizspiralen, sollen eine ganz mäßige Temperatur ($100 - 200^{\circ}$) durch den Heizstrom erlangen. Jedes der beiden Thermoelemente, deren zweites durch Verlöten der freien Enden des ersten entsteht, wäre einzeln in je eine sehr breite evakuierte Glocke einzuschließen, die in fließendem

Wasser tauchte. Das in der Wahl wenig eingeschränkte Galvanometer liegt im Hauptschluß zwischen zwei gleichen Thermo-Polen, deren Verbindungsdraht dafür aufgeschnitten ist; die anderen beiden Thermo-Pole sind kurz geschlossen, und dieses einfache Meßstromnetz ohne jeden Nebenschluß, gibt eine gut kompensierte, von allen Starkströmen gesicherte, beliebig durch Erhöhung der Zahl der Thermo-elemente empfindliche Apparatur. Für den Heizstrom genügen zwei sehr leichte (etwas ungleiche) Ballastwiderstände von 2—5 Ohm, die zueinander parallel und vor jeder Heizspirale geschaltet werden und ein feiner Regulierwiderstand, der hinter einem der Ballastwiderstände und vor dem Erweicher und einer der Heizspiralen kommt, wobei letztere vier Teile zusammen den einzigen Nebenschluß bilden. — Legt man keinen Wert auf möglichst absolut unter sich vergleichbare Zahlen, wie bei praktischen Messungen, so genügt es ein aus feinsten Drähten bestehendes Thermoelement auf die glühende Platinschleife selbst aufzuschweißen; falls aber kein Galvanometer vorhanden ist, läßt man das Thermoelement fort und notiert nur den bei jedem Faden bis zum Reißen ausgeschalteten Heizwiderstand.

Eine sehr einfache und ziemlich genaue Ausführung besteht darin, den mit Edelmetalldraht und kalibriertem Lochplättchen versehenen Glasfaden in einem kleinen Ofen, der hier die Platinschleife vertritt, in genauer Lage sehr langsam anzuheizen und im Moment des Bruches die darin herrschende Temperatur mittels eines fest eingebauten feinen Thermoelementes zu bestimmen.

Ausführung der Versuche und ihre Zahlenergebnisse.

Der in einer schmalen dünnwandigen Tonzelle befindliche Platinschmelztiegel konnte durch ein System elektrisch geheizter Nickeldrahtwindungen auf die gewünschte Temperatur gebracht werden, deren bestimmte Höhe bis auf 1000° leicht zu regulieren war. Das als Ausgangsmaterial verwendete Bleioxyd war auch hier größtenteils aus geschmolzenem Elektrolytsuperoxyd erhalten, da andere Darstellungsmethoden eine durch Filterfasern und Ammonsalze bewirkte Reduktion befürchten ließen. Bei der Elektrolyse achtete man darauf, daß die an der Kathode leicht entstehenden und nach oben wachsenden Bleikristallnadeln nicht zu Verunreinigungen Veranlassung gaben, da die Gegenwart von metallischem Blei, nur wenn sie gering ist, dank dem beim Erhitzen freiwerdenden Sauerstoff unschädlich bleibt. Im Interesse der Haltbarkeit des Platintiegels dürfte ferner nie versäumt werden, bei Verwendung von

käuflich reinem Bleioxyd dasselbe erst gut gemischt mit etwas reinem Bleisuperoxyd zu schmelzen. Auch das benutzte Phosphorpentoxyd wurde in reduktionsfreier Atmosphäre (im elektrischen Nickelofen) erst in die glasige Modifikation umgewandelt, wegen ihrer, im Gegensatz zu den früheren Versuchen erwünschten Schwerflüchtigkeit und der leichteren Hantierung der viel weniger hygroskopischen umgeschmolzenen Masse. Man erhitzte das im voraus gut zusammengepreßte flockige primäre P-Pentoxyd längere Zeit im bedeckten Platintiegel (besser Goldtiegel) auf 440° , überhitzte einige Augenblicke, ohne daß ein für das Platin besonders gefährliches Sieden eintrat, und goß die sonst nach dem Erkalten ungemein fest an den Tiegelwandungen anklebende Schmelze in einen Stahlmörser, wo sie so rasch abkühlte, daß derselbe gar nicht angegriffen wurde und auch kein Ankleben stattfand. Der Platintiegel litt dagegen sehr bei der Schmelzoperation trotz aller Vorsichtsmaßregeln und es entstand ein schmaler Riß, durch den allmählich ein geringer, möglichst genau berücksichtigter Materialverlust eintrat; der Tiegel wurde jedoch für sämtliche Glasschmelzen noch beibehalten.

25 g von diesem Phosphorpentoxyd wurden nun im Platintiegel erweicht, dann in die noch zähe Masse das zur Bildung des ersten Bleiglasses benötigte Bleioxyd mittels Platinspatels eingerührt. Ein heftiges Erglimmen trat ein und vermehrte die durch das Qualmen charakterisierten Phosphorpentoxydverluste, welche namentlich beim notwendigen Überhitzen und Durchrühren eintraten. Nach dem Erkalten wurde wieder gewogen und nach Abzug des auf Platintiegel und Spatel entfallenden Gewichtes der Verlust an P-Pentoxyd erhalten. Ein, der zu erwartenden Verdampfung proportionaler Zusatz an letzterem wurde unter erneutem Schmelzen gegeben und diese Operation wiederholt bis nur ein kleiner Überschuß an P-Pentoxyd blieb, der erst beim späteren Schmelzen gänzlich ausdestillierte. Es erfolgte dann die endgültige Schmelzung und das Ziehen von Fäden. Von jedem Phosphat wurden zwölf Fäden hergestellt und kalibriert, dann gewogen und über Phosphorpentoxyd aufbewahrt; alle Abfälle kamen möglichst quantitativ in die Schmelze zurück, geringe Verluste ausgenommen, die bei der eigens dazu gewählten großen Einwage außer Betracht bleiben durften. Nach Abzug des Gewichtes der Fäden war jedesmal die bleibende Menge der Phosphatschmelze bekannt und daraus wurde der zum folgenden Phosphatglas benötigte Bleioxydzusatz berechnet; es konnte so voran ge-

schmolzen werden ohne Masse und Ofen erkalten zu lassen. Auch reines Phosphorpentoxyd ließ sich gut zu Fäden ziehen; da es aber stark während der kurzen Dauer der Messung verwitterte, war dieselbe schwer durchzuführen.

Besonders die ersten Schmelzen zeigten im verflüssigten Zustande einen Stich ins Goldgelbe, dem beim Erkalten eine leichte graue Trübung folgte. Das Ziehen zu Fäden gab bei den basischen Schmelzen, die beim normalen, langsamen Abkühlen kristallisiert auftraten, sehr große Schwierigkeiten, da hier die Glasnatur nur durch plötzliches Abschrecken zu erhalten war. Man half sich so, daß nicht mehr aus der Schmelze heraus Fäden gezogen wurden, sondern es wurde die Schmelze überhitzt aus dem Ofen herausgenommen, ein Tropfen am dicken Platindraht aus dem Tiegel geschöpft und mittels einer erwärmten Pinzette dieser Glastropfen ausgezogen. Die basischsten Gläser wandelten sich auch dann augenblicklich noch in Kristalloide um, und nur zufällig nach oft stundenlangen Versuchen glückte ein Faden von brauchbarem Kaliber und 1 cm Länge. Die betreffenden Schmelzen konnten aber mit Leichtigkeit auch auf ihren Kristallschmelzpunkt untersucht werden durch Aufnahme der Abkühlungskurve mittels eines durch Platinhaube usw. geschützten Le Chatelier-Elementes. Die Resultate dieser Messungen ermöglichten übrigens einen interessanten Vergleich zwischen den Kristallisationspunkten und den Glaserweichungskurven derselben Schmelzen.

Nachfolgende Tabelle und die daraus aufgetragene Kurve geben die relativen Resultate wieder, wie sie die Messung nach der Golddrahtmethode im beschriebenen Apparat ergab. Die Bestimmung der diesen relativen Zahlen entsprechenden reellen Temperaturen wurde unterlassen, da sie das Kurvenbild nicht ändert.

(Siehe Tabelle, S. 28.)

Die Analyse von Schmelze 19 ergab 74.06% PbO und 25.96% P_2O_5 statt der nach der Synthese erwarteten 73.31% PbO. Es war ein merkbarer Verlust an P-Säureanhydrid zu verzeichnen, der keineswegs unberücksichtigt bleiben durfte und vornehmlich der starkqualmenden Schmelze 1 sein Entstehen verdankte.

Das aufgetragene Kurvenbild (s. Fig. 5) mußte demgemäß eine minimale Gesamtverschiebung nach rechts erfahren; in der Tabelle dagegen blieb sie unerwähnt. Bei Faden 10 erfolgte Zurückführung der Galvanometernadel in die Nullage, da die Skala erschöpft war. Wie

Schmelz- u. Faden- nummer	Annähernd erschmolzene Zusammen- setzung	Millivolt (Kontrolle)				Ausge- schaltete Ohmzahl (annäh.)	Bemerkungen
		I	(II)	III	(IV)		
0	P_2O_5	1.9	2.2				starkes Qualmen und Zerfließen
1	$5 P_2O_5 : 1 PbO$	2.1	2.2			3.3 Ω	
2	3 : 1 Ultra-I	2.0	2.05			3.0	nur brüchig werdend
3	5 : 2	2.6	2.5			3.8	sehr gut ziehbar
4	2 : 1	3.2	3.25			4.3	Kristallspuren
5	5 : 3	3.5	3.55			4.5	scheinbar völlig entglas- bar, schwer ziehbar
6	3 : 2 Ultra-II	4.75	4.65			5.3	zahlreiche großstrahl. Kristallindividuen
7	4 : 3	9.4	9.3			7.0	
8	5 : 4	11.4	11.35			7.6	
9	11 : 10	13.7	13.9			8.1	ausgezeichnetes Glas, beste Fäden
10	3 : 3 Meta	14.9	15.0	3.1	3.1	8.2	auch langsam erstarrend, keine Kristalle
11	11 : 12		15.9	3.95	3.9		
12	5 : 6			4.05	3.95		Fäden auffällig kurz, Kristallspuren
13	4 : 5			4.0	3.9		
14	3 : 4 M.			3.8	3.8		scheinbar ganz kristalli- nisch, feine fettglänzende Schuppen, sehr schwer zu ziehen
15	12 : 17			3.95	4.0		
16	2 : 3			4.0	4.1		halbes Glas
17	5 : 8			4.3	4.3		
18	3 : 5 N. (Schwarz. Triph.)			5.2	5.1		sehr leicht kristallisierb. in Blättchen, von 30 Fä- den nur einer brauchbar
19	4 : 7						plötzl. krist. Erstarrung, keine Fäden mehr

annähernd ermittelt wurde, liegt zwischen erster und letzter Schmelze ein Temperaturintervall von ca. 300° , demnach betrug die absolute Genauigkeit, die im Mittel erreicht wurde, mindestens $\pm 1^\circ$. Als gut übereinstimmende Kontrolle, speziell für die unbekannte Arbeitsweise der Nernststifte, ist die Kurve der jeweilig aus dem Heizstrom bis zum Reißen des Fadens schätzungsweise ausgeschalteten Widerstände aufgetragen (B), die also eigentlich einer zweiten Meßmethode entspricht. Es zeigt sich der zunehmende Effekt einer gleichen Widerstands-

ausschaltung, der sich nämlich vergrößert durch das jedesmalige Verhältnis derselben zum bleibenden Gesamtwiderstand, ferner durch die öfters erwähnte, nicht einfach proportional zum Heizstrom

Thermische Untersuchung des reinen Bleiphosphatglases.

A. Punkte einer gleichen Zähigkeit bei thermischer Erweichung.

B. Ohmcurve (Widerstand der auszuschalten ist bis zum Erreichen des Erweichungspunktes).

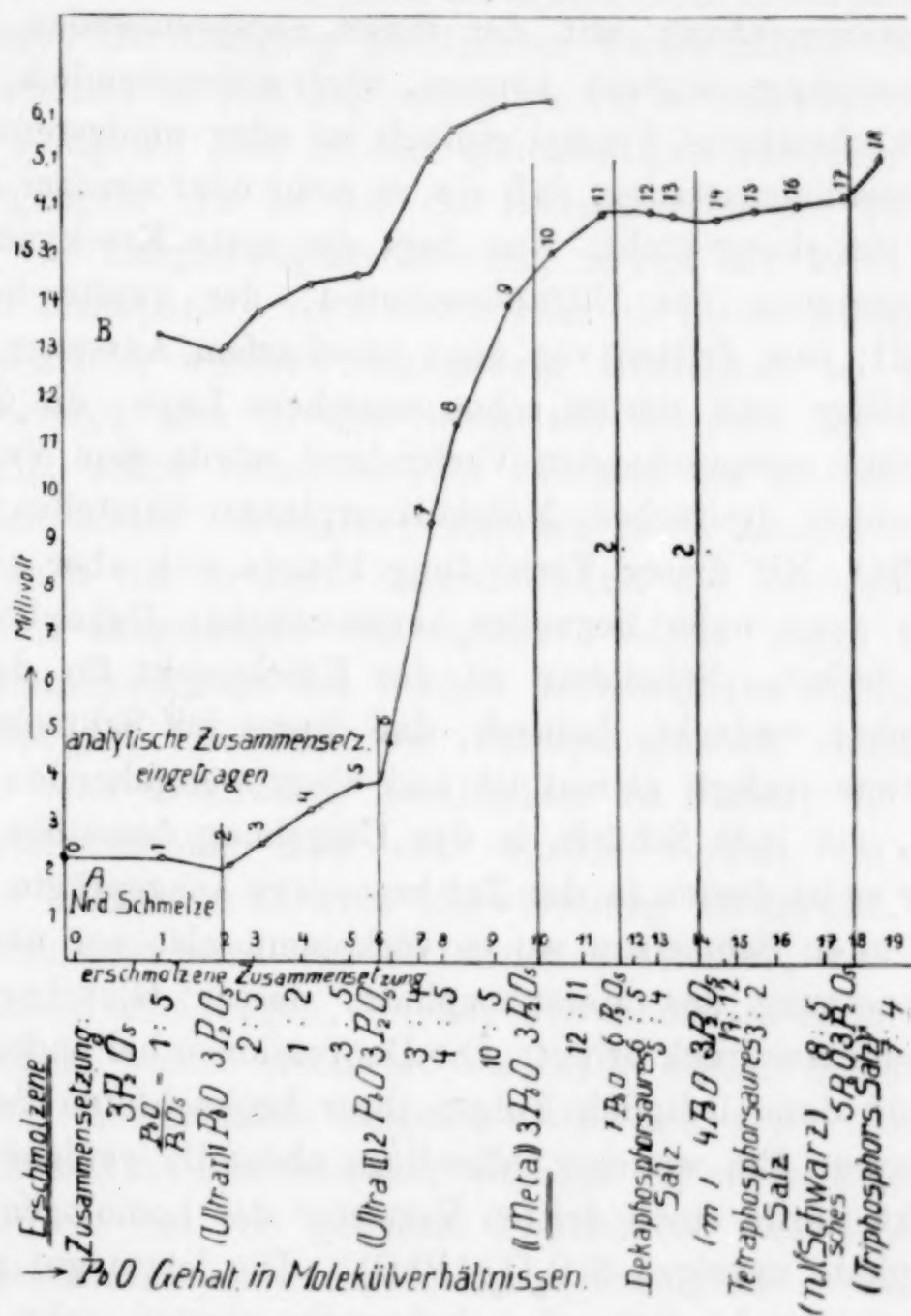


Fig. 5.

wachsende Temperatur des Glasfadens. Interessant ist in dieser Ohmcurve die stark zunehmende Verzerrung im oberen Kurventeil wo schwache Richtungsänderungen völlig verdeckt würden. Dies begründet am besten, wie sehr die früher ausgesprochenen Anschauungen, aus denen die kompliziertere relative Strahlungsmessung hervorging, der Wirklichkeit und Notwendigkeit, in unserem Falle wenigstens, entsprachen.

Kritik der Resultate.

Die Deutung der Versuchsergebnisse hängt zusammen mit den Erstarrungserscheinungen bei Gläsern, ein bisher nicht bearbeitetes Gebiet. Die Kurve der Punkte gleicher Erweichung wechselt fünfmal in mehr oder weniger ausgesprochener Weise ihre Richtung. Daß die so entstehenden teilweise auffälligen Knickpunkte einen nahen Zusammenhang mit der ihnen entsprechenden Molekularzusammensetzung besitzen können, wird wahrscheinlich, wenn die errechnete chemische Formel einfach ist oder wenigstens von einer solchen Zusammensetzung, daß sie zu mehr oder weniger Bekanntem in naher Beziehung steht. Nun liegt der erste Knickpunkt bei der Zusammensetzung des Ultraphosphats-I, der zweite beim Ultraphosphat-II; dem dritten von ganz unscharfem Aussehen entspricht eine auffällige und darum schon unsichere Lage; die Zusammensetzung einer entsprechenden Verbindung würde eine Verdoppelung des bekannten dreifachen Molekülkomplexes darstellen; nämlich: $6\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{PbO}$. Mit dieser Verbindung könnte sich aber ein Salz der bekannten ganz nahe liegenden vermeintlichen Dekaphosphorsäure ungefähr decken. Scheinbar ist der Knickpunkt für das fehlende Metaphosphat verdeckt, dadurch, daß dieses für Schmelzflußverbindungen etwas einfach gebaut ist und einer weitgehenden Ionisation unterliegt, die jede Schärfe in der Umgebung desselben verwischt, oder; aber es ist dessen in der Tat besonders ausgeprägte Glasnatur, welche in allen Schmelzen wo es vorkommt, also vor und nach der Zusammensetzung des Metaphosphats, dessen Glascharakter vorwiegend zum Ausdruck bringt. Die Depressionen bei anderen Verbindungen sind dann lediglich Folgen ihrer beobachteten Tendenz zum Kristallisieren. Ein weiterer, allerdings ebenfalls weniger deutlicher Knickpunkt würde einen dritten Vertreter der homologen Reihe der Ultraphosphate anzeigen ($3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{PbO}$). Die letzte gut gezeichnete Wendung entspricht dem schon bekannten vierten, sehr konstanten Homologen $3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{PbO}$, einem Salz der SCHWARZschen Triphosphorsäure.

Die für die Arbeit interessantesten Ergebnisse sind die Depressionen der Kurve bei der Zusammensetzung der beiden Ultraphosphate, welche die chemische Untersuchung des ersten Teiles der Arbeit weitgehend bestätigen.

Es besteht kein Zweifel mehr, daß Ultraphosphate bestehen, doch ist die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß die

gefundene Kurve eine andere Deutung erfahren könnte, und zwar so, daß die Depressionen als Folge einer auf längerem Zwischenraum unterdrückten Kristallisationserscheinung eines Ultraphosphates der Zusammensetzung $2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1\text{PbO}$ aufgefaßt würden. Es war dies wenig wahrscheinlich, jedoch nicht gänzlich ausgeschlossen, da unsere Kenntnisse über die Glasnatur noch zu sehr unsichere sind.

Die Existenz der aus dem Auftreten von Knickpunkten mit einer gewissen Berechtigung gefolgerten Verbindungen findet eine zuverlässige Stütze im dem Gesamthabitus der betreffenden Schmelzen, nicht zum wenigsten aber in dem gleichzeitigen Auftreten von Entglasungsvorgängen. Es sei auf die Bemerkungen der Tabelle verwiesen, da die Entglasungserscheinung, soweit sie keine scharfen thermischen Haltepunkte verursachte, nur in ihrem Auftreten oder Fehlen beobachtet wurde. Solange ein Überschuß an Phosphor-pentoxyd vorliegt, also in den Schmelzen diesseits des Ultraphosphates-I, tritt schon beim leichten Erhitzen ein starkes Qualmen auf, das mit dieser Verbindung ziemlich rasch nachläßt. Hiermit schwindet auch die größere Zerfließlichkeit der Schmelzen, sowie deren vorhin ausgeprägte Klebrigkeit, welche sogar ein langsames Zusammenwachsen der trocken aufbewahrten Fäden bewerkstelligte. Die Individualität des Ultraphosphats-I markiert sich auch durch eine erschwerte Ziehbarkeit zu Fäden, die übrigens durch Wasseraufnahme bald sehr spröde werden, ein Vorgang, welcher der früher erwähnten Zerwürfelung entspricht. In den nächsten Schmelzen wird das Fadenziehen leichter, bis es durch Kristallisationserscheinungen, die mit Ultraphosphat-II ihren Höhepunkt erreichen, wieder erschwert wird. Die sechste Schmelze nämlich läßt sich, einigermaßen langsam erstarrend, von undurchsichtig kristallinischem Aussehen erhalten, während die siebente schon mehr Glas enthält, in das von gewissen Impfzentren aus schöne langarmige Kristallsterne auswachsen, deren vorzüglich entwickelte Individuen nach unten sich fächerförmig vertiefen und ohne weiteres aus dem halbflüssigen Glas gehoben werden können. Erhitzt schmelzen die entglasten Proben nicht unter Erzielung scharfer Haltepunkte, wie sie den Kristalloiden an sich zukommen müßten, sondern sie erweichen langsam und allmählich wieder zu Gläsern, wie festgestellt wurde. Das kommt daher, daß eine „echte“ Entglasung allenfalls nur unterhalb des eigentlichen Schmelzpunktes des Kristalls bewirkt wird, wobei auch umgekehrt die Entglasungskristalle schon unterhalb ihres reellen Schmelzpunktes zu Gläsern

schmelzen, weil sie sich in dem vorhandenen, etwas erweichten Glasüberschuß allmählich wieder zu Gläsern lösen. In allen diesen, um das Ultraphosphat-II gelegenen Schmelzen gelang es dennoch leicht, Fäden zu erhalten, die frei waren von das Kalibrieren erschwerenden Kristallknoten, wofern man so weit erhitzte, daß alle Überbleibsel früherer Schmelzen, die nachher impfend wirkten, gänzlich niederschmolzen. Die folgenden basischeren Phosphate verloren auffallender- und kennzeichnenderweise sehr bald wieder den eben beschriebenen Charakter der Entglasbarkeit und erreichten in der Metaphosphatzusammensetzung die prägnantesten Kennzeichen einer echten Glasnatur. Aus ihnen ließen sich alle Fäden in unbeschränkten Längen ziehen.

Bei dem allmählichen, aber starken Wendepunkt in der Umgegend der Schmelze 12 hat sich durch die geringe Menge zugesetzten Bleioxyds wieder alles verändert. Die Fäden sind kurz und erstarren bald im Fließen; die ersten Anfänge beginnender Kristallisation treten wieder auf und dieselbe wird in Schmelze 14 besonders ausgeprägt. Der kristallisierten Masse verbleibt ein fettig geschmeidiges Aussehen, das noch die Gegenwart von viel Glas verrät. Die Kristalle sind scheinbar Täfelchen, die als feine Schuppen sich überlagern. Das Fadenziehen gelingt nur selten, geht aber in Schmelze 15 und 16 noch vonstatten, um schließlich bei Schmelze 19 hinter dem SCHWARZschen Triphosphat, das ruckweise in Blättern zu kristallisieren trachtet, endgültig zu versagen. Die Zersetzbarkeit in Wasser unter allmählicher Auflösung ist kurz vor dem Ultraphosphat-II verloren gegangen. Aus der Gesamtheit der Erscheinung geht hervor: wo Entglasung, d. h. kristallinische Zersetzung des Glases, stattzufinden trachtet, ist vornehmlich eine scharfe Richtungsänderung der Zähigkeitskurven zu beobachten. Dies bewahrheitet sich auch in der Reziproken bei der Metaphosphatzusammensetzung, wo das Fehlen eines scharfen Wendepunktes zusammenfällt mit der Entfaltung der Eigenschaften einer besonders ausgeprägten Glasnatur. Es ist unsicher, was an diesen Punkten einer kristallinischen Depression der Glaserweichungspunkte vor sich geht, ob eine einfache Kristallisation der entsprechenden chemischen Verbindung erfolgt, oder eine Zersetzung derselben zu einer anders zusammengesetzten und in Form von Kristallen konstanteren chemischen Verbindung. Es genügt aber die Tatsache der Depression bei einer kritischen Zusammensetzung infolge von Kristallisationstendenzen, um die Individualisierung der entsprechenden chemischen

Verbindung zu rechtfertigen, falls noch andere Kriterien für ihre Existenz im Glaszustand sprechen, wie es hier bei den Ultraphosphaten der Fall ist.

Von Schmelze 14 ab gelang es nun, stetig zunehmende thermische Haltepunkte in der Abkühlungskurve zu beobachten, deren Zustandsdiagramm aber nur im Zusammenhang mit den rein kristallinen Schmelzen der Deutung halber gebracht werden soll.¹ Es sei hier nur erwähnt, daß die Kristallausscheidung in, mit der Basizität langsam wachsender Menge erfolgt, und zwar bei Temperaturen, welche diejenige der festen Erstarrung als reines Glas um mehrere 100° übertreffen. Die Haltepunkte steigen mit zunehmendem Basengehalt in steiler Linie, während die Zähigkeit, also der Grad der Erweichung, annähernd konstant bei einer Temperatur bleibt. Die Folge ist, daß schließlich die Schmelze den glasbildenden Kräften enthoben ist, so daß hier der kristalline Zustand allein vortritt. Vorher aber ist die Erscheinung des gleichzeitigen Erstarrens von Glas und Kristallkörpern zu beobachten, was als Entglasung nicht mehr bezeichnet werden darf, da hier keine Glasbildung der Kristallisation vorausgehen braucht, letztere also wie das nebenbei entstehende Glas direkt aus dem schmelzflüssigen Zustand hervorgeht. Daß dies der Fall ist, wird bewiesen durch die Erscheinung der erwähnten gleichbleibenden Zähigkeit also der gleichen Bedingungen zur Glasbildung, bei unabhängig und kontinuierlich steigender Kristallisationstemperatur, ferner durch die minimale Unterkühlung, die bei einer verspäteten Kristallausscheidung solchen Umfanges wohl entsprechend groß ausgefallen wäre. Es entsteht so ein eigenes System: Glas und Kristall, die in bestimmter wechselseitiger Gesetzmäßigkeit aus dem Schmelzflusse entstehen, so daß ein entsprechendes Zustandsdiagramm zusammengesetzt werden kann. Eine „Entglasung“ spielt dagegen nur die Rolle einer allotropen Umwandlung. Im System: Glas-Kristall tritt die Glasnatur in den Gegensatz zu der Kristallnatur und ist daher, gerade wie diese, wohl geschieden vom Zustande des „Geschmolzenen“ oder der Flüssigkeit. Es wird also hier die bisherige Auffassung des Glases als unterkühlter Schmelzfluß, ein unzulänglicher Begriff.

Das oben gegebene Zähigkeitszustandsdiagramm läßt, in seine Abschnitte zerlegt, eine auffallende Analogie zwischen dem Verhalten zweier Gläser untereinander und dem zweier Mischkristalle unter

¹ Siehe eine spätere Arbeit des Verf.

sich erkennen, und zwar nach Typus I von ROOZEBOOM. Jedes Intervall zwischen zwei Verbindungen ist durch eine schwach konvexe Wölbung der oberen Zustandskurve charakterisiert. Würden die Moleküle beider Gläser unter sich in allen Verhältnissen auch während des Erstarrens mischbar bleiben, so würde eine die Punkte gleicher Erweichung verbindende gerade Linie zu erwarten sein. Macht sich aber das Gesetz geltend, daß diesen Gläsern eine höherer Zähigkeit zukommt als sie der Proportion beider in ihnen enthaltenen Komponenten entspricht, so ist die Möglichkeit groß, daß die höher schmelzende Komponente die Tendenz erweckt, eine vorübergehende, molekülweise Entmischung in dem Sinne herbeizuführen, daß erst höher schmelzende (hier basischere) Mischungen glasig erstarren, die Mutterlauge aber leichter schmelzend zurückbleibt, allmählich mit dem bereits erstarrten basischeren Teil reagiert und schließlich einheitlich gelöst als Mischglas erstarrt. Auch die allmählich ablaufende Abkühlungskurve von Mischkristallen erinnert sehr an den Glaszustand. Dieser aber hat noch andere Ähnlichkeiten mit dem der kristallisierenden Schmelzen. Sind nämlich die beim Erstarren entstehenden Kolloidmoleküle beider Glasbestandteile unter sich im festen Zustand unlöslich oder von geringer Löslichkeit, so wird sich eine gegenseitige Schmelzpunktserniedrigung einstellen mit wohl ausgeprägtem Minimum, das man bei Kristallen als Eutektikum zu bezeichnen pflegt. Der untere Kurvenast würde sowohl bei den mischbaren als den eutektischen Gläsern für alle Fälle gebildet durch die jeweiligen Punkte der gerade beginnenden Erweichung, während der definitive Übergang zur Flüssigkeit dem oberen (liquidus-) Kurvenast entspräche. Zur Erkenntnis der Lage beider Äste würde eine vollständige Zähigkeitskurve für jede Mischung nötig werden; aus ihr ließe sich das vollständige Erstarrungsdiagramm der Gläser zusammenstellen. Ein ausgeprägtes Minimum geben unter sich bekanntlich die technischen Gläser, wenn statt eines Alkalis Mischungen von zweien derselben zur Anwendung kommen. Die thermische Untersuchung hat also in bezug auf die Gesetzmäßigkeit in der relativen Lage der Schmelzintervalle auch für den Glaszustand Geltung. Man kann aber alsdann die Erstarrungserscheinungen nicht mehr auf die Kristallnatur allein basieren; demnach müssen wir dieselben prinzipiell als der Materie selbst zu eigen betrachten. Dann ist aber der als Glas festwerdende Körper durch diesen Vorgang an sich mit derselben Notwendigkeit vom flüssigen oder unterkühlt-flüssigen zu unterscheiden, als es der kristallinische auch ist. Nun hat

GRAHAM den Zustand der Materie in zwei grundsätzlich verschiedene Felder geteilt: den kristallinen und den kolloidalen, und die späteren Forscher haben derartige Übergänge zwischen beiden Zuständen erkannt, daß man allgemeiner sagen darf, ein Körper tritt, je nach den Umständen, bald kristallin, bald kolloidal auf. So löst sich Kochsalz kolloidal in Benzol [PAAL (4)]. Wenn nun eine Substanz aus dem Schmelzfluß erstarrt, warum soll eine stete Bevorzugung der Kristallnatur bestehen? Es muß die geschmolzene Materie doch auch kolloidal erstarren können, also aus dem schmelzflüssigen Zustande als festes Sol austreten. Dürften andererseits die Gläser nicht auch peptisierbar sein, wenn man sie mit geeigneten Lösungsmitteln, einem geschmolzenen Silikat in Berührung bringt? Ein solches Glassol ist nämlich mitunter auch als Hydrosol bekannt [ZULKOWSKI (5) findet die kolloidale Löslichkeit in Wasser für die reinen glasbildenden Säuren sogar charakteristisch] und es ist nicht einzusehen, warum der kolloidale Zustand auf die wässerigen oder nassen Lösungen allein beschränkt sein sollte und nicht auch auf den schmelzflüssigen Zustand übertragbar wäre, so wie es der kristalline Zustand ist, der sowohl die Kristallisationserscheinungen nasser Lösungen beherrscht als auch die kristallinische Erstarrung aus dem Schmelzfluß. Faßt man aber das Glas wie jetzt üblich als ein unterkühltes Kristalloid auf, so würde auch jedes pektisierte Gel und jedes glasig eingetrocknete oder glasig aus der Schmelzung erstarrte normale Kolloid, nichts anderes sein können als eine unterkühlte Flüssigkeit und als Resultat einer verunglückten Kristallisation darzustellen sein.

Das im ersten Teil beschriebene Silberultraphosphat-I mit dem in ihm enthaltenen Silbermetall ist das Beispiel eines erstarrten Kolloidsols, da es sich auch als Hydrosol verhält. Wenn ein Körper dieser Gattung kolloidal erstarrt und sogar ein darin gelöstes typisches Kristalloid, so muß man den Begriff auf alle Phosphatgläser und die Glasnatur allgemein übertragen können. Sind also die Gläser als „Kryosole“, sind ein aus dem Schmelzfluß herkommende und in ihm sich lösende Sole, aufzufassen, dann ist ihr amorpher Zustand erklärt durch ihre kolloidale Natur; unterkühlt erstarrte kristalline Körper sind dagegen nur ein theoretischer Begriff.

Das allmähliche und über ein großes Intervall verzögerte Erstarren aus der Flüssigkeit ist wohl erklärlich, nicht nur weil es sich in der Regel um Mischgläser handelt, sondern besonders weil die ersten Kolloidmoleküle, die sich in der Schmelze bilden, darin kolloidal in Lösung bleiben und so bekanntlich eine gewisse Schmelz-

punktsdepression einleiten, die mit fallender Temperatur und zunehmender Abscheidung wächst, bis alles als festes gelartiges Sol erstarrt ist. Die Zähigkeit hält Schritt mit der zunehmenden Kolloidkonzentration, Vorgänge, welche man genugsam beim Konzentrieren von kolloidalen Hydrosollösungen durch Eindampfen beobachten kann. Nach den Betrachtungen können also geschmolzene Körper nicht nur kristallisieren, sondern auch „kolloidisieren“, wenn man dafür diesen neuen Ausdruck einführen darf. Die zu beiden Erscheinungen wirksamen Kräfte treten zueinander in bestimmte Gleichgewichte, die scheinbar nur dann nicht gemeinsam zum Ausdruck kommen, wenn die Temperatur bei der die an sich stärkere Kristallnatur in Wirksamkeit tritt, außer dem Bereich der Betätigung der Kolloidkräfte zu liegen kommt. Viele Schmelzen aber, die vor dem kristallinen Erstarren zähe werden, dürften einen gewissen Gehalt an kolloidalen Molekülen aufweisen. Die Überholung der Kolloidbildung durch die Kristallisation läßt sich fast allgemein zugunsten der Glasbildung umkehren durch Abschrecken, vielleicht aber auch durch nachheriges Anlassen und dadurch bewirkte Ausscheidungen bei tiefer gerückter Temperatur.¹ Es ist die vorliegende Auffassung der Gläser als Erstarrung der Materie in den Kolloid-, statt in den Kristallzustand, in dem Sinne entwickelt worden, daß Kolloide und Kristalle einander gleichwertig ersetzend auftreten können, je nach den Versuchsbedingungen. Jedoch ist die Annahme ebenso berechtigt, daß der Kolloidzustand der Glasmoleküle schon im vollständig flüssigen Glase im voraus besteht und nicht erst eine Folge der Erstarrung ist. Es wäre alsdann die allmähliche Erstarrung genau derselbe Vorgang als wie er beim Erstarren der Hydrosole bei genügender Verminderung der Temperatur, eine bekannte Erscheinung darstellt. Beide Auffassungen führen jedoch insofern auf dasselbe hinaus, als sie den Zustand des Glases nicht mehr als den einer unterkühlten Flüssigkeit, sondern als den einer in den festen Zustand erstarrten kolloidalen Masse darstellen.

Die frühere Forschung.

Die Stellung der in vorliegender Studie chemisch und physikalisch übereinstimmenden Ergebnisse und der an sie geknüpften Betrachtungen zu der voraufgegangenen Forschung ist im folgenden berücksichtigt.

¹ Dieser letztere Satzteil wurde nach dem Bekanntwerden der BENEDICKSschen Troostittheorie zugefügt.

Bekanntlich verdanken wir den meisterhaften Untersuchungen ZULKOWSKIS die allgemein angenommene Anschauung über die Art und den inneren Aufbau der glasbildenden Komplexe. Er ging aus von den grundlegenden Arbeiten von STAS, WEBER, SCHWARZ, während seine eigenen Versuche besonders die Natur der Polymetasäuren verfolgten (6). Diese Versuche versagten ausnahmsweise gänzlich bei der Phosphorsäure, indem „gerade das Umgekehrte stattfand“. Dennoch glaubte ZULKOWSKI, seine bei Silikaten sehr gut begründenden Anschauungen auch auf die Phosphate übertragen zu können; so legte er die Metaphosphorsäure, sowie eine unbeschränkte Reihe unbekannter Kondensationsprodukte dieser Säure, als Polymetaphosphate: $n \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ den Phosphatgläsern zugrunde. Es war dies nur eine Vermutung ZULKOWSKIS. Vorliegende Arbeit des Verfassers kommt aber zu dem Ergebnis, daß es bei den glasigen Phosphaten Salze einer Säure gibt, die nicht in die ZULKOWSKISCHE Reihe hineinpaßt (Ultraphosphate-II) und es werden sämtliche über das Ultraphosphat-I hinausgelegenen Verbindungen vermißt. Dieses letztere Salz selbst ist, ob auch von gleicher Säureproportion, eine in die theoretische ZULKOWSKISCHE Reihe nicht hineinpassende Verbindung. Sie entspricht nicht dem Begriffe einer kondensierten Säure, da doch hierzu eine polymere Vergrößerung des Moleküls gehört, welches aber hier gerade in seiner Unveränderlichkeit die Existenz der Ultraphosphate¹ ermöglicht. Die Ultraphosphorsäure-I ist vielmehr das, was bisher die Metaphosphorsäure war, nämlich die letzte Anhydridsäure der Phosphorsäure.

CEDIVODA übernahm von ZULKOWSKI das Studium der Phosphatgläser (7). Er stellte vor allem das recht interessante Ergebnis fest, daß die Verbindung $\text{CaO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$, ein metaphosphorsaures Doppelsalz, sich durch große Unlöslichkeit ihren Komponenten gegenüber auszeichnet, was durchaus der ZULKOWSKISCHEN Theorie einer Doppelsalzbildung bei guten Silikatgläsern entsprach, in Wirk-

¹ Der Name unserer neutralen „Ultraphosphate“ ist nicht zu verwechseln mit demjenigen der sauren metaphosphorsauren Salze, die bereits im I. Teil erwähnt wurden und die inzwischen von anderer Seite als ultra„saure“ (besser übersaure) Salze entdeckt und beschrieben wurden. Unsere Ultraphosphorsäure ist dagegen ein echtes Anhydrid der Metaphosphorsäure und von dieser so unabhängig wie diese von der Pyro- oder Orthophosphorsäure. Die erwähnten und an sich recht interessanten ultrasauren Salze von G. BRUNI sind lediglich saure Salze der Schwefelsäure, Phosphorsäure u. dgl., denen keine neue Säure zugrunde liegt, sondern die normale Hydroxylzahl.

lichkeit aber hier bei den Phosphaten nur scheinbar beweiskräftig ist, da als Vergleichsmaß für die Löslichkeit des Doppelsalzes auch eines der bekannten unlöslichen Alkaliphosphate, die aus dem Schmelzfluß entstehen, hätte herangezogen werden müssen. Andererseits wäre an sich die größere Beständigkeit eines Doppelsalzes gemischter Basen, derjenigen der einfachen Salze dieser Basen gegenüber keine besondere Merkwürdigkeit, da dies sogar bei wenig stabilen Verbindungen als Regel gilt, eine Tatsache, die der Verfasser bei den später untersuchten basischen Salzen der Thomasschlacke wieder fand, wo das reine achtbasische Kalkphosphat vorläufig nur in seinen konstanteren Doppelsalzderivaten identifiziert werden konnte. Die bei CEDIVODA mit dem Säuregehalt zunehmende Wasserbeständigkeit (welche jedoch nicht bis zu Ultraphosphat-I hinaufgehen wird), kann daher nicht als eigentliches Charakteristikum für die Richtigkeit der ZULKOWSKISCHEN Vollglasformeln für Phosphatgläser gelten. — Weitere Resultate liegen auf diesem Gebiete nicht vor. Es fehlte dazu eine brauchbare Methode.

Verwertet man die aus unserem Zähigkeitsdiagramm gefolgerten Beziehungen zwischen Mischgläsern, so läßt sich zu der von BOUDOUARD (8) gegebenen Kurve der Bildungstemperaturen von Kalksilikaten, insofern in ihr ein noch ungedeuteter Teil mit wenigen Punkten das Gebiet der betreffenden Gläser durchschneidet, auch ein Wort der Kommentierung sagen. Trotz der roh arbeitenden Segerkegelmethode dürfte hier ein Beweis für die Existenz der Di- und besonders der Trikieselsäure vorliegen. Ein typischer Knickpunkt in dem Zustandsdiagramm dieser Mischgläser zeigt sie an. Die übrigen Polymetasilikate aber fehlen und werden wohl nur in Doppelsalzen, in den von ZULKOWSKI gegebenen Kombinationen der kondensierten Metakieselsäuren eine maßgebende Rolle spielen, als Halbgeläser aber nicht beständig sein. In einfachen Silikatgläsern drängt sich die Trisiliciumsäure, alles andere unterordnend in die Erscheinung.

Es wäre eine systematische thermische Durchforschung aller technisch verwerteten glasigen Körper von Interesse. Sie hätte mit gut schmelzenden einfachen Komponenten anzufangen (Bleisilikate) und ließe sich bei einmal vorhandener Apparatur ziemlich rasch durchführen. Als Resultat derselben wäre nicht nur eine gute wissenschaftliche Ausbeute vom chemischen Standpunkte der Silikatverbindungen aus zu erwarten, sondern auch eine Vertiefung unserer Kenntnisse über die physikalische Natur des amorphen Zu-

standes der Gläser und der Beziehungen desselben zum kristallinen; ferner würde das Wesen des Schmelzflusses uns näher gebracht, dessen Charakter bekanntlich in der durch Abschrecken erzielten Form am besten gewahrt bleibt. Nicht in letzter Linie würde die Glasindustrie davon vielleicht technischen Nutzen ziehen können. Es möge daher vorliegende Arbeit Interesse für die thermische Glasuntersuchung hervorrufen.

Was die Phosphate anbelangt, so scheint es, als ob die verwirrte Chemie der Meta- und Pyrophosphate wesentlich vereinfacht werden könnte, wenn die für sich allein wenig verständlichen Verbindungen in entsprechende (homologe) Reihen eingepaßt werden könnten dadurch, daß die fehlenden Glieder systematisch aufgesucht würden. Homologe Glieder einer Reihe ließen sich vielleicht in der regelmäßig geänderten Basizität ein und desselben Kernmoleküls unterscheiden.

Der zweite Teil vorliegender Arbeit entstand im Winter- und Sommersemester 1906/07 im Metallhüttenmännischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule in Charlottenburg. Dem Leiter desselben, Herrn Prof. DOELTZ, spreche ich für seine wertvolle Unterstützung meinen verbindlichsten Dank aus.

Kurze Zusammenfassung.

Die wichtigsten Schlußfolgerungen der Arbeit sind:

1. Bei reinen Phosphatgläsern existieren aller Wahrscheinlichkeit nach, auf Grund chemischer und physikalischer Beobachtungen, zwei besonders anhydridreiche chemische Verbindungen, die als „Ultraphosphate“ bezeichnet wurden ($3P_2O_5M^1_2O$ und $3P_2O_5 \cdot 2M^1_2O$) und die Anhydroposphorsäuren entsprechen, welche über die GRAHAMsche Metaphosphorsäure hinaus entwässert sind.

2. Methoden wurden ausgearbeitet, welche die thermische Untersuchung der Gläser ermöglichen.

3. Die Gesetze der Erstarrung gelten auch für den Übergang in den Glaszustand. Das Glas ist keine unterkühlte Flüssigkeit, sondern eine in den kolloiden statt in den kristallinen Zustand erstarrte Materie. Das Glas wurde aufgefaßt als „Kryosol“, das ist durch Schmelzung sich lösendes und aus ihr herstammendes kolloidal-amorphes Sol.

Der redaktionelle Teil der Arbeit wurde Anfang 1908 niedergelegt und erfuhr Anfang 1911 eine lediglich formelle Verbesserung.

Literatur.

- 1) WITT, Prometheus, Nr. 602, Rundschau.
- 2) BORCHERS, Die elektrischen Öfen, II. Aufl., 1907, S. 119.
- 3) *Journ. russ. phys.-chem. Gesell.* **34** (1902), Heft 4—6, S. 229—232.
- 4) ZSIGMONDY, Über Kolloidchemie (Vortrag), S. 11.
- 5) ZULKOWSKI, *Chem. Industrie* **23** (1900), 112.
- 6) ZULKOWSKI, *Chem. Industrie* **22** (1899), 280—292; **23** (1900), 108—114 und 346—359.
- 7) CEDIVODA, *Chemiker-Zeitung* **25** (1901), S. 347—350.
- 8) BOUDOUARD, *Journ. Iron & Steel Institute* **1** (1905), 339—382.

Charlottenburg, Kgl. Techn. Hochschule. Metallhüttenmännisches Laboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. April 1912.

Einwirkung von Ammoniak auf Merkurobromid und Merkurojodid.

Von

HARIDAS SAHA und KUMUDNATH CHOUDHURI.¹

Bei der Fortsetzung unserer Untersuchung über die Einwirkung von Ammoniak auf Merkurochlorid und Merkuronitrat² wurden wir zum Studium der Wirkung desselben Reagenzes auf andere Merkursalze geführt. Die Ergebnisse unserer Versuche über die Reaktion von starkem Ammoniak (spez. Gew. 0.895) mit Merkurobromid und Merkurojodid werden in dieser Mitteilung beschrieben.

Merkurobromid.

Wie in den beiden früheren Fällen fand man, daß beim Schütteln von Merkurobromid mit starkem Ammoniak vom spez. Gew. 0.895 Schwarzfärbung eintritt infolge der Abscheidung von fein verteiltem Quecksilber. Wenn diese schwarze Substanz abfiltriert und das ammoniakalische Filtrat mit Wasser verdünnt wird, so trübt es sich. Auch Schwefelwasserstoff gibt einen schwarzen Niederschlag in dieser Flüssigkeit, woraus man mit Sicherheit auf die Gegenwart einer Quecksilberverbindung im Filtrat schließen darf. Nachdem dies bewiesen war, gingen wir daran, die in der Flüssigkeit vorhandene Quecksilberverbindung zu isolieren. Das Verfahren war dasselbe, das wir in den beiden früheren Fällen angewandt hatten. Man verdampfte das ammoniakalische Filtrat im Vakuum über starker Schwefelsäure wie gewöhnlich, wobei man eine weiße nicht kristallisierte Substanz erhielt. Diese wusch man sorgfältig mit destilliertem Wasser und trocknete sie im Calciumchloridexsikkator. Beim Erhitzen im trockenen Reagenzglas zersetzte sie sich unter Entwicklung von Ammoniak, wobei ein schwarzer, kohleähnlicher Rückstand hinterblieb, der sich schwierig bei viel höherer Temperatur verflüchtigte, während sich ein Sublimat von Merkurobromid und

¹ Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

² *Z. anorg. Chem.* **67** (1910), 357; **71** (1911), 309.

metallischem Quecksilber im oberen Teil des Rohres bildete. Kleine Wassertropfen waren gleichfalls zu bemerken. Beim Erhitzen im Dampftrockenschrank erlitt die Substanz keinerlei Gewichtsverlust. Beim Kochen mit Kaliumhydroxydlösung ging sie langsam in einen gelben Stoff über.

Eine sorgfältige quantitative Analyse des weißen Pulvers ergab die folgende prozentische Zusammensetzung:

Versuch I		Versuch II	
Hg	. . . 73.10 %	Hg	. . . 73.14 %
Br	. . . 14.70 „	Br	. . . 14.88 „
N	. . . 2.47 „	N	. . . 2.22 „
H	. . . 0.90 „	H	. . . 0.89 „

Diese Werte entsprechen der folgenden empirischen Formel $\text{NHg}_2\text{BrH}_6\text{O}_3$, nach der sich die folgenden Zahlen berechnen.

Hg 72.99 %
Br 14.59 „
N 2.55 „
H 1.09 „

Die Bildung von freiem Quecksilber aus diesem Stoff beim Erhitzen mag erklärt werden durch die Annahme, daß sie wahrscheinlich eine Oxyverbindung ist; würde sie in der Zusammensetzung dem Produkt (NH_2HgCl) analog sein, das bei der Einwirkung von Ammoniak auf Merkurochlorid entsteht, so würde beim Erhitzen kein Quecksilber auftreten. Die Entwicklung von Ammoniak und Wasser beim Erhitzen beweist die Gegenwart der NH_2 -Gruppe sowie von Konstitutionswasser. Demnach kann dieser Verbindung die Formel $\text{NH}_2\text{HgBr} \cdot \text{HgO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zugeschrieben werden.

Experimentelles.

Merkurobromid wurde hergestellt durch Zusatz von Kaliumbromidlösung zu einer Lösung von Merkuronitrat, die mit wenig Salpetersäure (2 ccm Säure auf 200 ccm Wasser) versetzt war. Nach 24 Stunden wurde der schwere weiße Niederschlag zuerst durch Dekantation von unverändertem Merkuronitrat freigewaschen und dann filtriert. Man trocknete ihn über Calciumchlorid. Da die Substanz merklich vom Lichte beeinflußt wird, wurden alle Operationen im Dunkeln ausgeführt. Die verschiedenen Bestandteile des weißen Pulvers, das man aus dem ammoniakalischen Filtrat von

der Einwirkung des Ammoniaks auf Merkurobromid erhielt, wurden folgendermaßen ermittelt:

Quecksilber bestimme man als HgS in schwach salzsaurer Lösung. Brom ermittelte man durch Erhitzen einer gewogenen Menge der Substanz mit reinem chloridfreien Mangandioxyd und Schwefelsäure (1 Teil Säure und 1 Teil Wasser) und Einleiten des freien Broms in eine Lösung von Kaliumjodid; diese enthielt dann die dem Brom entsprechende Menge freies Jod, welches man mit einer sehr verdünnten Thiosulfatlösung titrierte (1 ccm der Lösung war 0.00058 g Jod äquivalent). Stickstoff bestimmte man nach DUMAS Verfahren und Wasserstoff durch Verbrennung im Sauerstoffstrom, wobei man besonders dafür sorgte, daß kein Quecksilber in das Calciumchloridrohr eindrang, indem man ein Stück Blattgold um eine kleine Rolle von Kupferdrahtnetz wickelte und dies in das Verbrennungsrohr einführte, wo es das Quecksilber zurückhielt.

- | | | | | |
|------------|-----|-------------------|-------|--|
| I. Vers. | (a) | 0.293 g Substanz | gaben | 0.2485 g HgS |
| | (b) | 0.2997 g „ „ | | 0.2543 g HgS |
| II. „ | (a) | 0.4716 g „ „ | | 0.1102 g J ₂ |
| | (b) | 0.4469 g „ „ | | 0.1056 g J ₂ |
| III. Vers. | (a) | 0.2136 g „ „ | | 4.5 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 762 mm |
| | (b) | 0.2321 g Substanz | gaben | 4.4 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 762 mm |
| IV. Vers. | (a) | 0.3996 g Substanz | gaben | 0.0324 g Wasser |
| | (b) | 0.3693 g „ „ | | 0.0302 g „ |

Die schwarze Substanz, die bei der Einwirkung von Ammoniakflüssigkeit auf Merkurobromid entsteht, ist ein Gemisch von fein verteiltem, metallischem Quecksilber und einer weißen, nicht kristallisierten Verbindung, der man die Formel $\text{NH}_2\text{HgBr} \cdot \text{HgO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zuschreiben kann. Dieser Stoff geht bei Anwendung von überschüssigem Ammoniak in das ammoniakalische Filtrat über. Es ist sehr bemerkenswert, daß diese Verbindung nicht identisch zu sein scheint mit dem Stoff, der bei der Einwirkung von Ammoniakflüssigkeit auf Merkuribromid entsteht. L. PESCI, der diese Reaktion studierte, beobachtete, daß man bei Zusatz von Ammoniak zu einer Lösung von Merkuribromid einen sehr leichten gelben Niederschlag erhält, der sich fortwährend ändert, wenn man ihn mit kaltem Wasser wäscht. Bei Behandlung mit siedendem Wasser wird er orangegelb und seine Zusammensetzung nähert sich allmählich dem Dimerkur-

ammoniumbromid (Hg_2NBr).¹ Diese Verbindung jedoch wird nicht von siedendem Wasser beeinflusst.

Merkurojodid.

MAURICE FRANÇOIS² gab an, daß „in der Kälte Ammoniak Merkurojodid in freies Quecksilber und Merkurijodid verwandelt, welches $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ bildet, das farblos und stabil nur in Gegenwart von überschüssigem Ammoniak ist, an der Luft jedoch alles Ammoniak verliert und rotes HgJ_2 zurückläßt“. Diese Angabe ist durchaus richtig, aber FRANÇOIS' Bestimmungsmethode der Zusammensetzung des weißen unbeständigen Produktes der Einwirkung von Ammoniakflüssigkeit auf Merkurojodid scheint nicht zuverlässig genug, um die Formel $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ sicher zu stellen. Er bestimmte das freie Quecksilber in dem schwarzen Produkt der Einwirkung von Ammoniak auf Merkurojodid sowie die gebildete Menge Merkurijodid, stellte jedoch die mit diesem in der instabilen Substanz verbundene Menge Ammoniak nicht fest. Außerdem scheint er diesen Stoff nicht in wägbarer Form isoliert zu haben. Deswegen bemühten wir uns, ihn zuerst in erheblicher Menge herzustellen. Wir fanden, daß das bei Behandlung von Merkurojodid mit überschüssigem starkem Ammoniak entstehende Filtrat beim Stehen an der Luft schnell schöne, nadelförmige Kristalle abscheidet, die nach dem Herausnehmen aus der Flüssigkeit sofort in rotes Merkurijodid übergehen. Dies bewies deutlich, daß das zweite Produkt der Einwirkung von Ammoniakflüssigkeit auf Merkurojodid in Ammoniak sehr löslich ist und aus diesem kristallisiert, wenn man Ammoniak durch Verdampfen entfernt. Dies lieferte uns ein einfaches Verfahren zur Herstellung dieser Verbindung. Zuerst zwar ergaben sich einige Schwierigkeiten, sie in reiner und trockener Form herzustellen, weil sie so außerordentlich unbeständig ist. Da sie jedoch in Gegenwart von Ammoniak allein beständig ist, so schlossen wir, daß sie sich ohne Zersetzung über CaO in eine Ammoniakatmosphäre trocknen lassen müßte, und wir fanden, daß dies in der Tat der Fall war.

Reines Merkurojodid wurde mit einem Überschuß von starkem Ammoniak (spez. Gew. 0.895) behandelt, und das ammoniakalische Filtrat an der Luft in einer flachen Glasschale verdampft. Nach kurzer Zeit schieden sich schöne weiße Nadeln ab, und wenn sich

¹ *Journ. chem. Soc. Abstr.* 1890.

² *Journ. de Pharm.* IV, 5 (1899), 388.

davon eine größere Menge an der Oberfläche gebildet hatte, schüttelte man die Flüssigkeit, so daß die meisten Kristalle auf den Boden des Gefäßes niedersanken. Man goß die obenstehende Flüssigkeit ab und brachte die Kristalle in ein Wägegglas, welches man dann schnell in einen mit frischem ungelöschten Kalk und Ammoniak beschickten Exsikkator stellte. Nach einer Woche waren die Kristalle ganz trocken und zur Analyse bereit. Wenn die Kristalle in einer Atmosphäre von Ammoniak getrocknet wurden, blieben sie vollständig weiß. Man nahm dann das Wägegläschen mit seinem Inhalt aus dem Exsikkator, verschloß es schnell und wog es. Das Gewicht des mit Ammoniak gefüllten Wägegläschens hatte man vorher bestimmt, so daß man das Gewicht der Substanz leicht berechnen konnte.

Die Analyse des Stoffs lieferte die folgenden Zahlen $\text{Hg} = 40.85\%$; $\text{J} = 52.74\%$; $\text{NH}_3 = 7.04\%$.

$\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ fordert: $\text{Hg} = 40.98\%$; $\text{J} = 52.04\%$; $\text{NH}_3 = 6.96\%$.

Das Verhältnis von Merkurijodid (HgJ_2) und Ammoniak (NH_3) in den weißen Kristallen wurde gleichfalls bestimmt. 0.9448 g Substanz gaben 0.8654 g HgJ_2 und 0.0666 g NH_3 anstatt 0.8789 g HgJ_2 und 0.0658 g NH_3 . Der niedrige Wert von HgJ_2 ist auf seine Flüchtigkeit bei 100° zurückzuführen, die durch einen besonderen Versuch bewiesen wurde.

Nachdem wir so die Formel dieser weißen kristallisierten Verbindung festgestellt hatten, begannen wir mit der Untersuchung der Einwirkung von Ammoniak auf Merkurijodid und fanden, daß dabei dieselbe Verbindung entsteht. Wir benutzten Ammoniakflüssigkeit verschiedener Konzentration (von 31.05% — 4.3%) und erhielten immer dieselben weißen Kristalle der Zusammensetzung $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ aus dem ammoniakalischen Filtrat, wenngleich ihre Menge mit der Konzentration des Ammoniaks sich änderte. Dasselbe war der Fall mit Merkurojodid.

Die Identität der Einwirkungsprodukte von Ammoniakflüssigkeit auf Merkuro- und Merkurijodid beweist klar, daß Merkurojodid zuerst in freies Quecksilber und Merkurijodid übergeht, welches dann $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ bildet. Dies wurde dadurch bestätigt, daß sich aus dem schwarzen Niederschlag durch Methylalkohol Merkurijodid abscheiden ließ. Es wird angegeben, daß Alkohol, besonders bei hoher Temperatur langsam Merkurojodid in metallisches Quecksilber und Merkurijodid zersetzt, das in Methylalkohol löslich ist. In

diesem Falle aber geht die Extraktion sehr schnell vor sich. Außerdem erhielten wir bei Behandlung von Merkurojodid mit Methylalkohol kein Merkurijodid.

Experimentelles.

Es ergaben sich erhebliche Schwierigkeiten bei der Bereitung von reinem Merkurojodid. Unser Versuch, nach STROMAN'S Methode (Behandlung einer konzentrierten Lösung von Merkuronitrat mit wenig Salpetersäure und frei von basischem Nitrat mit überschüssigem Jod), gab ein unerwünschtes Resultat. Es schied sich aus der Lösung HgJ_2 statt Hg_2J_2 aus. Wir versuchten dann, es herzustellen durch schnellen Zusatz einer Lösung von Jod in Alkohol zu einer kalten konzentrierten Lösung von Merkuronitrat, aber auch dies Verfahren versagte. Reines Merkurojodid, ganz frei von Merkurijodid und von metallischem Quecksilber wurde erhalten nach den Angaben von M. FRANÇOIS: 125 g Merkuronitrat löste man in 2 l Wasser, die mit 20 ccm Salpetersäure versetzt waren. Eine Lösung von 50 g Kaliumjodid in 100 ccm Wasser wurde dann allmählich unter fortwährendem Rühren zugesetzt und das Gemisch 15 Minuten lang geschüttelt; hierauf ließ man den Niederschlag 24 Stunden im Dunkeln mit der Flüssigkeit in Berührung und wusch ihn dann mehrfach mit Wasser gleichfalls im Dunkeln aus. Hierauf brachte man ihn auf ein Filter und trocknete über Calciumchlorid. Auf diese Weise hergestellt, war die Substanz deutlich gelb ohne grünen Ton. Das gewöhnliche grüngefärbte Präparat besteht aus einem Gemisch von Merkurojodid mit metallischem Quecksilber.

Quecksilber bestimmte man wie gewöhnlich durch Auflösen in starker Chlorwasserstoffsäure und Fällung als HgS . Jod bestimmte man durch Behandlung des bei der Zersetzung der unbeständigen Verbindung erhaltenen Merkurijodids mit Magnesiumpulver und Wasser und Fällung des mit dem Magnesium verbundenen Jods durch Silbernitrat. Ammoniak wurde bestimmt durch Behandlung der weißen Kristalle mit überschüssiger Normalsalzsäure und Rücktitration des Säureüberschusses mit normaler Natriumkarbonatlösung. Das Verhältnis von Merkurijodid zu Ammoniak bestimmte man durch Wägung des roten Merkurijodids, welches sich bei der Behandlung der weißen Kristalle mit verdünnter Salzsäure bildete, die das Ammoniak aufnahm. Da Merkurijodid etwas in Salzsäure und in Ammoniumchloridlösung löslich ist, so gelangte eine geringe Menge davon ins Filtrat. Sie wurde als HgS bestimmt und die

entsprechende Menge HgJ_2 dem auf tariertem Filter gesammelten Niederschlag hinzugerechnet.

Vers.	I.	0.1519 g Substanz gaben	. .	0.072 g	HgS
	„	II. 0.1635 g	„ „ . .	0.1598 g	AgJ
	„	III. 0.9448 g	„ „ . .	0.0666 g	NH_3
	„	IV. 2.4359 g Merkurijodid verloren		0.0376 g	nach zwölfstündigem Erhitzen auf 100° .

Bengal (Indien), Chemical Laboratory, Dacca College, 24. April 1912.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Mai 1912.

Über die Darstellung von Selen- und Tellurwasserstoff.

Von

WALTER HEMPEL und MAX GUSTAV WEBER.¹

Mit 1 Figur im Text.

Die Darstellung der Wasserstoffverbindungen des Selens und Tellurs ist mit großen praktischen Schwierigkeiten verbunden, nach keiner der in der Literatur angegebenen Methoden erhält man die reinen Gase.

Bei der Darstellung des Selenwasserstoffs aus Selenmetallen und einer Säure liegt die Schwierigkeit darin, reine Selenmetalle zu machen. Seleneisen stellt man am besten in der Weise her, daß man über glühenden Eisendraht in einer Röhre im Wasserstoffstrom Selen sublimiert. So hergestelltes Seleneisen enthält aber immer gewisse Mengen von mehrfach Seleneisen, was durch Säure nicht zersetzbar ist, oder noch unverbundenes freies Eisen. Trotz aller Vorsicht war es uns nur möglich, 88.3% Selenwasserstoff herzustellen.

Die Darstellung des Selenwasserstoffs nach ETARD und MOISSAN aus Kolophonium und Selen gibt sehr unreine Gase. Die Analyse eines solchen Gases ergab

30.8 %	Selenwasserstoff,
1.1 „	Kohlenwasserstoffdämpfe,
0.5 „	Kohlensäure,
0.7 „	Sauerstoff,
24.1 „	Kohlenoxyd,
13.6 „	Methan,
6.6 „	Wasserstoff,
10.7 „	Stickstoff.

Die Methode von BECKER und MEYER, durch Einwirkung von warmem Wasser auf Selenphosphor Selenwasserstoff herzustellen,

¹ MAX GUSTAV WEBER, Kritische Studien über die Darstellungsweisen von Selen- und Tellurwasserstoff. Dissertation der technischen Hochschule zu Dresden.

lieferte ein Gas von 35.6%, die Einwirkung von Wasser auf Selenophosphate oder Oxyselenide gab ebenfalls geringprozentige Gase.

CORENWINDER fand, daß sich Selen und Wasserstoff direkt miteinander vereinigen; wir haben gefunden, daß man bei 350° das Maximum der Ausbeute hat, wenn man Selendampf mit Wasserstoff über eine Schicht von Bimstein leitet; man kann so leicht ein Gasgemisch mit Wasserstoff darstellen, welches 56% Selenwasserstoff enthält.

Bei Schwefel erhält man bei 450° ein Gas von 68% H_2S . Tellurwasserstoff kann man durch direkte Vereinigung überhaupt nicht darstellen.

Durch Kondensation mit flüssiger Luft läßt sich leicht der Selenwasserstoff von Wasserstoff trennen und so ganz rein darstellen.

Durch Elektrolyse von 50%iger Schwefelsäure mit Hilfe einer Selenkathode ist es uns nicht gelungen, Selenwasserstoff darzustellen.

In Schwefelkohlenstoff lösliches Selen kann man dadurch herstellen, daß man im Kohlensäurestrom Selen in einer Glasröhre sublimiert, die an eine Silberröhre angesetzt ist, die mit Eis und Kochsalz gekühlt wird. 28.24% des Selens konnten so als lösliches Selen gewonnen werden. Es lösen 100 ccm Schwefelkohlenstoff bei 16° C = 0.0863 g Selen.

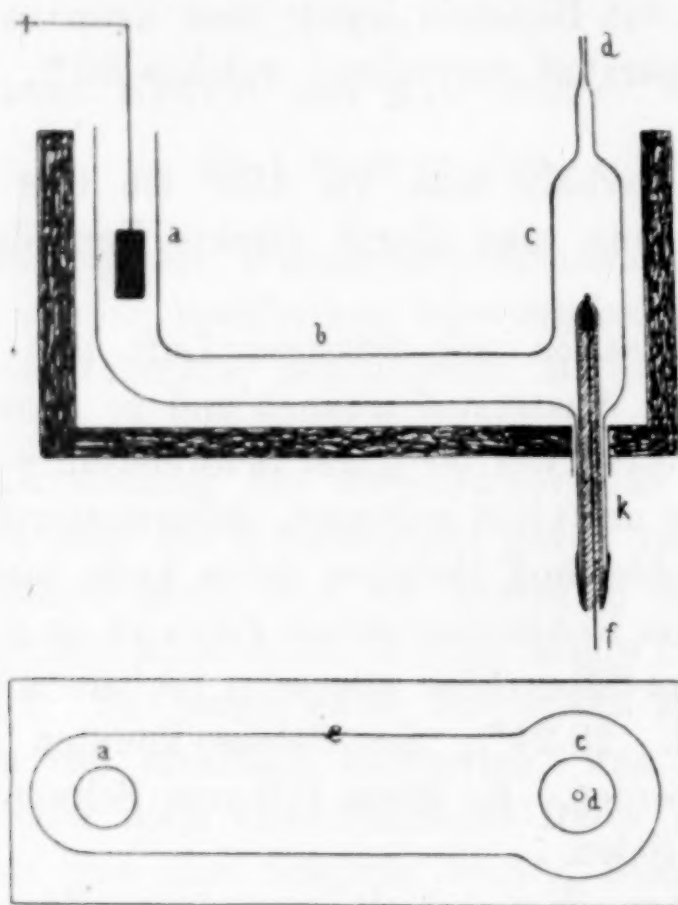
Aus Tellurmagnesium erhielt man beim Zersetzen mit Salzsäure ein Gas, welches 8.3% Tellurwasserstoff enthielt. Die Ausbeute war nur 5.38%.

Es gelang jedoch, die von ERNYEI angegebene Methode, den Tellurwasserstoff durch Elektrolyse herzustellen, so zu verbessern, daß man 44% Tellurwasserstoff erhielt.

Nach vielfachen Versuchen gelang es, einen Apparat zu konstruieren, mit dem man ohne Schwierigkeiten Tellurwasserstoff darstellen kann.

Der Apparat besteht aus der etwa 35 mm weiten Röhre *c*, die durch das horizontale Rohr *b* mit dem Rohr *a* verbunden ist. *c* hat ein Ansatzrohr zum Durchschieben der Kathode *k*. Der ganze Apparat ist in einem Gefäß *e* aus Zinkblech eingesetzt, welches sich in einem hölzernen Kasten befindet. Der Raum zwischen den Wandungen des Holzkastens und dem Zinkgefäß ist mit Schafwolle ausgefüllt. In der Röhre *a* befindet sich die aus einem Platinblech bestehende Anode. Die Kathode stellt man in der Weise her, daß man in einem dünnwandigen Glasrohr, welches gut in das Ansatzrohr der Röhre *c* paßt, einige Gramm Tellur schmilzt, und

ehe das Tellur wieder erstarrt ist, einen Kupferdraht *f* in dasselbe steckt. Nach dem Erstarren gießt man den Hohlraum zwischen dem Kupferdraht und der Röhre mit Gips aus und sprengt die oberste Spitze der Glasröhre, wo sich das Tellur befindet, dadurch ab, daß man sie in einer Flamme etwas erwärmt und dann in kaltes Wasser



taucht. Beim Versuch wird der Apparat mit 50%iger Schwefelsäure ganz gefüllt und der Druck so reguliert, daß die Säure an der Kathode in dünner Schicht über dem Tellur steht, das Zinkgefäß wird mit fester Kohlensäure und Äther gefüllt. Mit einem Strom von 4.5 Amp. und 75—120 Volt Spannung erhielt man ein Gas, das 44.2% Tellurwasserstoff hatte. Da der Tellurwasserstoff lichtempfindlich ist, so muß der Apparat im Dunkeln stehen. Bei allen Verbindungen ist Glas auf Glas zu stoßen; ein Apparat mit ganz kurzen Gummiverbindungen ergab aber gleich gute Ausbeute als ein anderer, der nur Glasschliffe besaß. Die Stromdichte betrug 4.5 Amp. auf 0.29 cm.

Dresden, Chem. Laboratorium der technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Mai 1912.

Reiner Rhodanwasserstoff.

Seine Darstellung und seine Eigenschaften.

Von

U. RÜCK und H. STEINMETZ.

Mit 3 Figuren im Text und 1 Tafel.

Literaturübersicht.

Versuche zur Darstellung von Rhodanwasserstofflösungen.

VOGEL und SOEMMERING¹ destillierten mit Schwefelsäure angesäuerte Rhodankaliumlösungen. In geringer Ausbeute erhielten sie ein mit Schwefelwasserstoff, Kohlendisulfid und Cyanwasserstoff verunreinigtes Präparat.

VOELCKEL² fand, daß beim Destillieren angesäuerter Lösungen von Rhodankalium nur stark verunreinigte Lösungen von Rhodanwasserstoff zu erhalten sind.

W. CLASEN³ destillierte ein äquimolekulares Gemenge von Rhodankalium und verdünnter Schwefelsäure. Das Destillat war mit Kohlendisulfid, Schwefelwasserstoff und Schwefel verunreinigt. Beim Stehen an der Luft verdampfte die Hauptmenge der flüchtigen Verunreinigungen. Die zurückbleibende Säurelösung war farblos, geruchlos und hatte bei 10° 1.0013 spez. Gew.

HERMES⁴ konstatierte die gleichen Tatsachen, wie die früheren Autoren. Er stellte Lösungen von Rhodanwasserstoff her durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in wässrige Suspensionen von Quecksilberrhodanid. Den gelösten Schwefelwasserstoff entfernte er durch vorsichtigen Zusatz von gleichfalls in Wasser fein suspendiertem Quecksilberrhodanid. Das Filtrat hatte bei 17° ein spez. Gew. 1.04 und enthielt 12.7% Rhodanwasserstoff. Diese ähnlich scharf wie Essigsäure riechende Lösung färbte sich schon nach

¹ Schweigg. Journ. 1818, 15.

² Pogg. Ann. 58 (1843), 138.

³ Journ. prakt. Chem. 96 (1865), 349.

⁴ Journ. prakt. Chem. 97 (1866), 465 u. Zeitschr. f. Chem. [9] 2 (1866), 417.

wenigen Tagen unter Bildung von Xanthanwasserstoff gelb; eine 5%ige Lösung hielt sich dagegen monatelang.

ZIMMERMANN¹ zersetzte in Wasser aufgeschwemmtes Bleirhodanid mit Schwefelwasserstoff, dessen Überschuß er durch einen Luftstrom aus dem Präparat entfernte.

P. KLASON² fand, daß Quecksilberrhodanid durch Fällung niemals rein erhalten wird, sondern bei dieser Darstellungsweise immer Säureanteile des ursprünglichen Ausgangsmateriales in Form von Beimengung oder als Doppelsalz enthält. Daher waren alle früher auf diesem Wege dargestellten Präparate von Rhodanwasserstoff mit anderen Säuren verunreinigt. Rein kann Quecksilberrhodanid nur aus Oxyd und Rhodanwasserstofflösung erhalten werden. Er empfahl als beste Darstellungsmethode einer Rhodanwasserstofflösung die Vakuumdestillation angesäuerter Rhodanidlösungen. Unter 40 mm Druck ließen sich 30%ige Lösungen herstellen. Lösungen unter 5% waren beständig; stärkere nicht mehr. Als Erkennungszeichen vorhandener Zersetzung benutzte K. Jodlösung, welche reine Lösungen von Rhodanwasserstoff nicht verändern, dagegen in nur spurenweise zersetzten einen gelben Niederschlag hervorbringen soll. Verdünnte wässrige Lösungen erhielt K. durch Umsetzung von Rhodanbarium mit Schwefelsäure (Rhodanwasserstoff im Filtrat). Schließlich beschreibt er noch die Darstellung verschiedener Lösungen von Rhodanwasserstoff in organischen Flüssigkeiten. Eine ätherische Lösung erhielt er durch „Ausäthern“ einer angesäuerten Kaliumsalzlösung und Destillieren des ätherischen Auszugs. Zur Darstellung alkoholischer Lösungen übergieß er das Rhodanid mit Methyl-, Äthyl-, Isoamylalkohol, leitete gasförmigen Chlorwasserstoff in das Gemenge und destillierte die so erhaltene Flüssigkeit. Er schreibt den erhaltenen Produkten bestimmte stöchiometrische Formeln zu: $\text{CNSH} + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{CNSH} + 2\text{CH}_3\text{OH}$; $\text{CNSH} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; $\text{CNSH} + 3(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$.

H. N. STOKES u. J. R. CAIN³ lösten 100 Teile grob gepulvertes Rhodanammonium in einem Gemische von 65 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 100 Teilen Wasser; die gemessene Lösung wurde mit $\frac{3}{4}$ ihres Volumens Amylalkohol ausgeschüttelt. Unter diesen Bedingungen ging das aus Verunreinigungen stammende Ferri-rhodanid in die wässrige Schicht, während die Amylalkohollösung

¹ *Ann. Chem. Pharm.* **204** (1880), 226.

² *Journ. prakt. Chem.* [2] **35** (1887), 400.

³ *Journ. Am. Chem. Soc.* **29** (1907), 443; *Ref. Chem. Centrbl.* **1907** II, 255.

völlig farblos blieb. Diese war 20—21%ig, unbeständig und wurde daher sofort zweimal mit dem gleichen Volumen Wasser ausgeschüttelt. Infolge der annähernd gleichen Verteilung des Rhodanwasserstoffes zwischen Wasser und Amylalkohol war der erste Auszug ca. 10%ig, der zweite 5%ig, die vereinigten Auszüge also 7.5%ig; letztere enthielten außerdem $\frac{1}{40}$ stel ihres Volumens Amylalkohol. Wässerige, aus Mineralsäure und Alkalirhodanid, dargestellte Lösungen waren von sehr wechselnder Zusammensetzung, abhängig von Alter und Konzentration. Sie enthielten eine farblose, mit Oxydationsmitteln ein gelbes Oxydationsprodukt ergebende Beimengung, vielleicht Isosulfocyansäure HNCS.

F. CARLO PALAZZO u. G. SCELSI¹ extrahierten angesäuerte Rhodankaliumlösungen mit Äther. Sie setzten diesen in kleinen Partien zu und verwarfen die ersten, zwar an Rhodanwasserstoff reichsten, aber auch Ferrirhodanid enthaltenden Auszüge.

Die Darstellung von wasserfreier Rhodanwasserstoffsäure wurde ebenfalls öfters versucht:

WOEHLER² brachte bei 80° getrocknete Kugeln von Quecksilber-rhodanid in Schwefelwasserstoffgas. Die Kugeln absorbierten Schwefelwasserstoff und wurden sogleich gelb, an der Gefäßwand lief „in ätherartigen Streifen“ eine wasserhelle Flüssigkeit ab, die sehr bald gelb wurde und zu einer pommeranzengelben Materie erstarrte. Dieselben Erscheinungen traten mit Chlorwasserstoffgas auf.

LIEBIG³ leitete Chlorwasserstoffgas über geschmolzenes Rhodankalium, erhielt aber nur Sublimationen von gelben und roten Zer-setzungsprodukten.

HERMES⁴ wiederholte den Versuch WOEHLERS: „das Quecksilber-salz erwärmte sich bei der Reaktion mit Schwefelwasserstoff merklich und nach kurzer Zeit sammelte sich in der mit einer Kältemischung umgebenen Vorlage eine in ätherartigen Tropfen herunter-laufende farblose Flüssigkeit, die sich sehr bald gelblich färbte und zu einer kristallinen Masse erstarrte, welche schon durch die Wärme der Hand wieder flüssig wurde“. (Mit größeren Substanz-mengen erfolgten Explosionen, die KLASON⁵ auf Verunreinigung mit Nitraten zurückführt).

¹ *Gazz. chim. ital.* 38 (1908), 659; Ref. *Chem. Centrbl.* 1908 II, 774.

² *Gilberts Ann.* 69 (1821), 272.

³ *Pogg. Ann.* 34 (1835), 577.

⁴ *Journ. prakt. Chem.* 97 (1866), 465 u. *Zeitschr. f. Chem.* [9] 2 (1866), 417.

⁵ *Journ. prakt. Chem.* [2] 35 (1887), 400.

P. KLASON¹ leitete trockenen Chlorwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur, sowie bei 100° über trockenes Rhodankalium, ohne daß eine Reaktion eintrat. Mit feuchtem Rhodankalium entstand ein weißes Sublimat, vermutlich Thioharnstoffchlorid NH_2CSCl , das in Wasser zu einer Lösung gleicher Moleküle HCl und CNSH zerfiel.² Bei Verwendung von geschmolzenem Rhodanammonium bildeten sich lediglich rote und gelbe Zersetzungsprodukte. — Ganz reines, aus Oxyd und wässriger Säurelösung dargestelltes Quecksilberrhodanid wurde von trockenem Schwefelwasserstoff zu wenig angegriffen, um ein Kondensat zu erhalten. Mit Chlorwasserstoff trat unter starker Erwärmung zwar eine Reaktion ein, jedoch führte sie nicht zu Rhodanwasserstoff, sondern zu einem Sublimat von $\text{CNSH} + \text{HCl}$, wahrscheinlich Thioharnstoffchlorid NH_2CSCl . — Schließlich destillierte K. eine 10%ige wässrige Lösung von Rhodanwasserstoff im Vakuum. Er leitete die Dämpfe zur Entwässerung über Calciumchlorid und kondensierte sie in einer gekühlten Vorlage zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit, die beim Herausnehmen aus der Kältemischung unter starker Erhitzung in wenigen Minuten in eine amorphe gelbe Masse überging. Ein Tropfen der scharf riechenden Flüssigkeit auf ein Uhrglas gebracht, verdampfte rasch wie Äther.

„Es zeigt sich, daß wasserfreie Cyansäure und Rhodanwasserstoffsäure sich ganz ähnlich verhalten. Bei sehr niedriger Temperatur sind sie scharf riechende, sehr flüchtige Flüssigkeiten, die sich bei Erhöhung der Temperatur unter beträchtlicher Wärmeentwicklung polymerisieren. Es berechtigt dies einigermaßen zu dem Schluß, daß sie eine ähnliche Konstitution haben. Wie mir scheint, spricht alles dafür, daß sowohl Cyansäure, wie Thiocyansäure in ganz wasserfreiem Zustand Imidoverbindungen sind, daß sie aber in Lösungen als Oxyverbindungen existieren und daß überhaupt der Übergang von Imido- in Oxyverbindungen und umgekehrt bei diesen Körpern durch ganz schwachwirkende Agenzien sich vollziehen kann.“

MATHEWS³ versuchte durch Zersetzung von Rhodankalium mit konzentrierter Salzsäure im Vakuum und Entwässerung der Dämpfe mit Chlorcalcium wasserfreie Säure darzustellen. Er erhielt nur gelbe feste Körper, nach seiner eigenen Anschauung Gemenge der gesuchten Säure mit Polymerisationsprodukten.

¹ *Journ. prakt. Chem.* [2] 35 (1887), 400.

² *Journ. prakt. Chem.* [2] 36 (1887), 57.

³ *Journ. phys. Chem.* 9 (1905), 641.

A. ROSENHEIM u. R. LEVY¹ fanden bei Nachprüfung der Versuche früherer Autoren, daß eigentlich noch niemand, auch KLASON nicht, reinen Rhodanwasserstoff dargestellt habe. Die KLASONsche Säure bestand nach ihren Versuchen aus einem Gemisch von kondensiertem Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd, Schwefelkohlenstoff und Blausäure mit wechselndem Gehalt (bis 50%) an Rhodanwasserstoff. Aus Vorversuchen zogen sie folgende Schlüsse: Der trockene Rhodanwasserstoffdampf ist äußerst zersetzlich, auch im Vakuum,

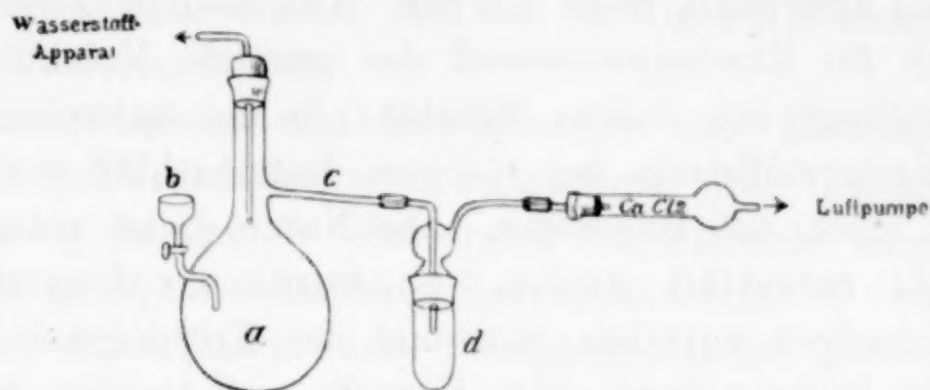


Fig. 1.

und muß unmittelbar nach seinem Entstehen kondensiert werden. Darum sind alle Zwischenschaltungen wie Chlorcalcium, auch lange Leitungen nach Möglichkeit zu vermeiden. Während der Darstellung ist Wärme, Feuchtigkeit und Luft fern zu halten. Auf Grund dessen arbeiteten sie folgende Darstellungsweise aus (s. Fig. 1, Skizze des Originalapparates, kopiert aus der Dissertation LEVY, Berlin 1908):

Der ganze Apparat wurde vor dem Versuch mit trockenem Wasserstoffgas gefüllt und dann auf 40—60 mm evakuiert. Der in den Kolben *a* eingeschmolzene Tropftrichter *b* enthielt konzentrierte Schwefelsäure, welche aus einem Gemenge von Kaliumrhodanid (durch Schmelzen entwässert) und Phosphorpentoxyd das Rhodanwasserstoffgas freimachte. Dieses wurde in der gut gekühlten Vorlage *d* zu einem festen Kondensat verdichtet. Das Phosphorpentoxyd sollte die Schwefelsäure vollständig entwässern und eine Verminderung der Reaktionswärme zwischen der Säure und dem Rhodanid bewirken. Zur Analyse wurde etwas von dem „weißen“ Kondensat in eine gewogene Menge Wasser gebracht, die Gewichtszunahme der erhaltenen Lösung bestimmt und deren Gehalt an H-Ionen mit Alkali durch Titration bestimmt. Dann wurde diese Lösung noch mit Silbernitrat gefällt. Für die Zusammensetzung des

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 40 (1907), 2166; Ref. Chem. Centrbl. 1907 II 140; Dissertation LEVY, Berlin 1908.

weißen Kondensates ergab sich CNSH. Dieser feste Rhodanwasserstoff wird beschrieben als ein weißer, kristallisierter Körper, löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Außerhalb der Kältemischung wurden die Kristalle gelb, zerflossen bei $+5^{\circ}$ ohne nennenswerte Wärmeentwicklung zu einer gelben, nicht mehr in Wasser löslichen Flüssigkeit. Die geschmolzene Säure färbte sich bei weiterem Stehen immer dunkler, und wurde dickflüssig. Schließlich verwandelte sie sich unter spontanem Erwärmen und Aufkochen in einen festen, amorphen, roten Körper. Die Siedepunktserhöhung in Äther ergab für Rhodanwasserstoff das normale Molekulargewicht. Die Umwandlung der weißen Substanz in die amorphe rote ging auch im Wasserstoffstrom bei völligem Luftabschluß vor sich, beruhte also nicht auf Oxydation. Die Natur dieses roten Körpers konnte nicht aufgeklärt werden. Es wurde nur festgestellt, daß keine Beziehungen zwischen ihm und der Trithiocyanursäure bestehen. Die Bildung dieses roten Körpers muß ziemlich kompliziert vor sich gehen, da bei scheinbar gleichen Versuchsbedingungen Produkte verschiedener Zusammensetzung erhalten wurden.

F. CARLO PALAZZO u. G. SCELSI¹ versuchten nach der Methode von ROSENHEIM und LEVY die Darstellung von reinem Rhodanwasserstoff, jedoch ohne Erfolg.

1. Rhodanwasserstoff aus Rhodanid, Phosphorpentoxyd und konzentrierter Schwefelsäure.

A. Untersuchungen über die Methode von Rosenheim und Levy.

ROSENHEIM und LEVY haben im Jahre 1907 Rhodanwasserstoff als einen in reinem, wasserfreiem Zustand weißen, kristallinen Körper beschrieben. Daher erschien eine Nachprüfung der Arbeiten älterer Autoren, die nach ihren eigenen Angaben immer nur gelbe Umwandlungsprodukte erhalten hatten, wenig aussichtsreich und wir wandten uns gleich der Wiederholung und vielleicht möglichen Verbesserung der genannten Methode zu. Eine Verbesserung schien uns bald wünschenswert, da eine Anzahl Versuche genau nach der von R. und L. angegebenen Vorschrift in der Hauptsache gelbe Massen und nur ganz wenig weißen Rhodanwasserstoff ergaben.

Bei den folgend beschriebenen Versuchen behielten wir zunächst die Reaktionsbedingungen, unter denen R. und L. arbeiteten,

¹ *Gazz. chim. ital.* 38 (1908), 659.

bei, d. h. wir vermengten das durch Schmelzen und im Vakuum-exsikkator durch Trocknen über Phosphorpentoxyd entwässerte Rhodankalium rasch mit etwa der gleichen Raummenge Phosphor-pentoxyd und machten durch Zutropfen von konzentrierter Schwefel-säure die flüchtige Rhodanwasserstoffsäure frei. Die Erfahrungen von vielen solchen Versuchen führten zu dem auf Taf. I (Fig. 1) dar-gestellten Apparat. Das Rohr *B*, das erst bei späteren Versuchen verwendet wurde, war durch ein rechtwinklig gebogenes an Hahn *H*₁ angeschlossenes Rohr ersetzt, das tief im Kolben *E* endigte; ferner fehlte das Thermometer *W*.

Die Entwicklung und Kondensation von Rhodanwasserstoff wurde stets im Wasserstoffstrom ausgeführt. Der von einem KIPP-schen Apparat kommende Wasserstoff durchstreicht zuerst Silber-nitratlösung in *M*₁, konzentrierte Schwefelsäure in *M*₂, wird hierauf in *U*₁ mit Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd getrocknet; das Kölbchen *S*₁ verhindert ein Verspritzen von Schwefelsäure bei plötz-lichen Druckschwankungen. Zur Regulierung des Gasstromes dient Hahn *H*₁ und die Kapillare *Cp*. *E* ist der Entwicklungskolben, in den das Gemenge von Kaliumrhodanid und Pentoxyd gebracht wird. Sein Boden ist flacher als halbkugelig geformt, damit das Reaktionsgemenge von dem Rührer *R* (Glasstab) leicht und gründlich verrührt werden kann, was bei zu tiefen Kolbenböden niemals der Fall ist. Der Rührer wird mit einer Spur Glyzerin beweglich und doch vakuumdicht gemacht. Der Tropftrichter ist in den Vorstoß *V* eingesetzt, damit man den Säurezufluß sehen und regulieren kann. Der Vorstoß ist unten schief abgeschnitten, da sonst die Säure so stark verspritzt wird, daß sie leicht in die Kühl-schlange geraten kann.

Da nach ROSENHEIM und LEVY das im Kolben *E* gebildete Rhodanwasserstoffgas sehr leicht zersetzlich ist, ist das Ableitungs-rohr *A* tief, d. h. in halber Höhe des Kolbens angesetzt, um eine rasche Entfernung des Gases vom Ort seiner Entstehung zu er-möglichen. Durch einen Schliff wird es mit dem Kondensations-gefäß *C*, einer spiralig gewundenen Glasröhre mit einem senkrechten, erweiterten Anfangsstück, verbunden; das entwickelte Gas gelangt also, nachdem es durch etwas Glaswolle in *A* von mitgerissenen festen Teilchen befreit worden ist, auf dem kürzesten Wege und unter dem Niveau der kühlenden Flüssigkeit in die Kondensations-röhre *C*. Diese befindet sich in dem Blechgefäß *K*₂, das in einer Holzkiste (*Z*) mit Asbest (*X*) und Torfmull (*Y*) gut gegen Erwärmung

isoliert aufgestellt ist. Da wir auch bei sehr starker Kühlung in *C* niemals flüssiges Schwefeldioxyd beobachteten, kühlten wir meist mit Alkohol und fester Kohlensäure auf -40° bis -60° ; dadurch ist eine fortwährende Beobachtung der Vorgänge in *C* möglich.

Der Verbindungsschliff von *C* und *E* (an *A*) durfte nicht in der kühlenden Flüssigkeit liegen, da sonst leicht Alkohol eingesogen wird. Der Schliff ist notwendig zum raschen Abnehmen der Kühlt-schlange nach beendiger Kondensation. Die vollständige Abdichtung

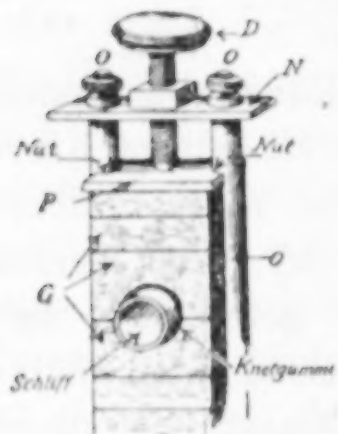


Fig. 2.

des Schliffes wird dadurch erreicht (s. Fig. 2), daß er mit etwas Knetgummi umhüllt zwischen die Gummiplatten *G* eingepreßt wird. Diese befinden sich in einer Art Brücke zwischen Gefäß *K*₂ und *K*₁, und können durch die Schraube *D*, eine Messingplatte *P* und Bodenplatte *b* aufeinander gepreßt werden. Das Widerlager *N* der Schraube *D* ist abnehmbar und wird von den Säulen *O* getragen; diese sind an ihrer Außenseite mit den Wänden der Blechbrücke verlötet

und passen innen in entsprechende Ausschnitte der Gummiplatten. Beim Einsetzen des Schliffes in die Platten *G* ist gleichzeitig zu evakuieren, damit nicht beim Anziehen der Schraube *D* der Schliff locker wird. Die Ableitung aus der Kühlt-schlange geht durch die Trockenröhren *U*₂ und *U*₃, die Waschflasche *L* (zum eventuellen Absorbieren der Abgase), Sicherheitskölbchen *S*₂ zur Luftpumpe.

Vor den Versuchen wurde aus dem vollständig zusammengesetzten, mit dem Reaktionsgemisch beschickten Apparat durch mehrmaliges Evakuieren und Füllen mit Wasserstoff die Luft entfernt, und dann unter konstantem Saugen der Luftpumpe die Wasserstoffzufuhr durch *H*₁ so reguliert, daß ein Vakuum von ca. 20 mm vorhanden war; darauf erst wurde die Schlange gekühlt und die Reaktion eingeleitet.

Der Erfolg entsprach aber niemals den Erwartungen: der teils schon im Verbindungsrohr, teils in der Kühlt-schlange sich in Form von Warzen oder Sternchen absetzende feste Rhodanwasserstoff war in der Hauptmenge gelb, also nicht mehr unverändert.

B. Versuche unter veränderten Reaktionsbedingungen.

Der Versuch, die heftige Reaktion bei der Bildung des Rhodanwasserstoffs durch Eiskühlung des Entwicklungskolbens zu verlangsamen, hatte keinen Erfolg. Daher bemühten wir uns günstigere

Reaktionsbedingungen zu finden; denn die bisherigen Mißerfolge schienen nur in der Reaktion selbst begründet zu sein, da auch die Herabsetzung der Kondensierungstemperatur bis auf -60° keinen Fortschritt gebracht hatte.

Wir ließen nun mit Hilfe der Füllröhre *B* (Taf. I, Fig. 1) das Pulvergemisch in kleinen Anteilen in die jetzt im Kolben *E* befindliche Schwefelsäure einfließen. *B* besteht aus einer 20 mm weiten, 250 mm langen Röhre, die an ein T-Stück von 8 mm Weite angeschmolzen ist. Das untere Ende dieses T-Stückes ist schief abgeschnitten um Verstopfungen zu vermeiden. Ein durchbohrter Gummistopfen verschließt die obere Öffnung und fixiert einen Glasstab, dessen verdicktes unteres Ende die engere Röhre bis auf einen schmalen, ringförmigen Spalt verschließt. Zur Füllung der Röhre wird der Gummistopfen genügend hoch an dem Glasstab emporgeschoben und dieser etwa 2 cm in die enge Röhre eingesenkt. Nach der Füllung der weiten Röhre wird der Gummistopfen wieder auf sie aufgesetzt, und der Glasstab in die Normalstellung zurückgebracht. Man kann nun den Apparat zusammenstellen und evakuieren, und erst bei mäßigem Klopfen an der Füllröhre *B* fällt das Pulver in beliebig kleinen Mengen nach *E* herab.

Dann machten wir folgende wichtige Beobachtung: das Phosphorpentoxyd löst sich unter starker Wärmeentwicklung in konzentrierter Schwefelsäure. Die Heftigkeit der Reaktion zwischen Rhodanid und Schwefelsäure kann also nicht wie ROSENHEIM und LEVY annahmen, durch die „Verdünnung“ mit Pentoxyd gemildert werden, da sich das Pentoxyd nicht inaktiv, sondern selbst Wärme erzeugend bei der Lösung in Schwefelsäure verhält. Aus diesem Grunde lösten wir das Pentoxyd vorher in konzentrierter Schwefelsäure auf, und ließen in diese Säure reines Kaliumrhodanid fallen.

Bei Versuchen dieser Anordnung wurde auch mit dem zweimal rechtwinklig abgebogenen Thermometer *W* die günstigste Reaktionstemperatur ermittelt. Der Quecksilberbehälter des Thermometers tauchte in die Schwefelsäure ein. Bei gutem Rühren und vorsichtiger Zugabe des Kaliumrhodanids lassen sich wesentliche Temperaturerhöhungen leicht vermeiden; gibt man auf einmal Mengen von ca. 1 g zu, so steigt die Temperatur um einige Grad. Die besten Resultate erhielten wir, wenn durch entsprechende Außenkühlung (K_1) die Temperatur in *E* auf $14-20^{\circ}$ gehalten wurde.

Bei all diesen Variationen erhielten wir jedoch niemals rein weiße, sondern immer stark mit gelben Massen vermischte Kondensate.

Auch andere Autoren scheinen mit der Methode von ROSENHEIM und LEVY ungünstige Erfahrungen gemacht zu haben, nach Abschluß dieser Versuche schrieben F. C. PALAZZO und G. SCIELSI: „... es ist uns aber in keinem Fall gelungen, ein absolut reines Produkt zu erhalten, wie es im vorigen Jahre von R. und L. beschrieben wurde. Die Darstellungsmethode dieser Autoren ist relativ einfach; vielleicht aber ist bei ihrer Beschreibung eine Einzelheit ausgelassen worden, die auf den guten Verlauf der Operation Einfluß hat. Tatsächlich erhielten wir bei den von uns angestellten Versuchen — immer unter den von R. und L. beschriebenen Bedingungen — nicht ein einziges Mal eine reine, vollständig kristallinische und weiße Säure.“

II. Verhalten von Schwefelsäure verschiedener Konzentration gegen Rhodanide.

Die Bildung der gelben Produkte schien uns nach den bisherigen Versuchen hauptsächlich durch die stark aggressive Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure bedingt zu sein, die diese Säure auf die meisten organischen Verbindungen ausübt: Es war möglich, daß der kaum gebildete Rhodanwasserstoff von der konzentrierten Schwefelsäure sofort wieder größtenteils zersetzt und der übrig bleibende Teil stark mit Zersetzungsprodukten verunreinigt wurde. Folgende qualitative Versuche scheinen diese Annahme zu beweisen: In kleine Bechergläser, die ca. 10 ccm Schwefelsäure von verschiedener Konzentration enthielten, wurde je ein Gramm Bariumrhodanid eingetragen und umgerührt; der mit einem Uhrglas lose verschlossene Raum über der Säure wurde gleich nach der Mischung und dann wieder nach 60 stündigem Stehen auf seinen Gehalt an Rhodanwasserstoffgas mit Ferrichloridpapier geprüft. Das Bariumsalz wurde verwandt, um einen sofortigen Umsatz ohne Bildung saurer Salze zu bekommen. Den Reaktionsverlauf zeigt folgende Tabelle:

H ₂ SO ₄ konz.	H ₂ SO ₄ verdünnt 1 : 3	H ₂ SO ₄ verdünnt 1 : 6
Ferrichlorid: sehr schwach	sehr stark	sehr stark
Gasentwicklung: stetig in sehr kleinen Blasen. Gas fast geruchlos	träge Gasentwicklung in größeren Blasen; Geruch des Gases ähnl. wie Chlorwasserstoff	
Bleiacetat: —	—	—
Nach 60 Stunden:		
Ferrichlorid: kaum wahrnehmbar	deutlich	sehr deutlich
Farbe der Flüssigkeit: gelb	schwach gelblich	farblos

Darauf wurde mit dem auf Taf. I, Fig. 1 abgebildeten Apparat ein Kondensationsversuch gemacht, wobei sich in *E* statt konzentrierter eine im Verhältnis 1:3 mit Wasser verdünnte Säure, in der Füllröhre *B* trockenes Bariumrhodanid befand. Die Temperatur in *E* betrug 15—25°, in *C* —60° bis —40°. Vakuum ca. 40 mm. Im Kondensationsgefäß schied sich etwas gelblich weißer, zum Teil in kleinen Sternchen kristallisierter fester Rhodanwasserstoff ab; um die Glaswolle im Ableitungsrohr *A* sammelte sich eine zuerst farblose, dann gelb werdende dickliche Flüssigkeit an, im Kolben *E* entstanden nur sehr wenig Umwandlungsprodukte von gelber Farbe. Das feste Kondensat wurde in Eiswasser gelöst und mit Silbernitrat gefällt. Der gelbliche Niederschlag enthielt weder Sulfit noch Sulfid in nachweisbaren Mengen. Auch in dem zwischen Luftpumpe und *C* eingeschalteten, Natronlauge enthaltendem Gefäß *L* konnte weder schweflige Säure noch Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden.

Aus diesen Versuchen folgt: Rhodanwasserstoffgas wird von konzentrierter Schwefelsäure stark angegriffen; gegen Wasser ist es so beständig, daß durch dessen Anwesenheit die Bildung und Kondensation nicht verhindert wird. Mit einer starken, aber nicht konzentrierten Schwefelsäure (1:3) werden nicht so viel gelbe Produkte gebildet, wie mit konzentrierter.

Aus anderen Gründen ist aber die Gegenwart von viel Wasser für die Darstellung von festem Rhodanwasserstoff nachteilig; es bleibt unverhältnismäßig viel in der Flüssigkeit im Entwicklungskolben gelöst, und eine Kondensation zu 100 %iger Säure aus dem feuchten Rhodanwasserstoffgas ist nicht möglich.

Wir suchten daher die Wirkung der Schwefelsäure auf andere Weise als durch Verdünnung mit Wasser abzuschwächen und fanden schließlich in dem sauren Kaliumsulfat eine geeignete Substanz, die aus Kaliumrhodanid die Säure freimacht, ohne sie zugleich so heftig wie Schwefelsäure anzugreifen. Das Kaliumbisulfat stellt in diesem Falle eine gewissermaßen wasserfrei verdünnte Schwefelsäure dar.

III. Rhodanwasserstoff aus Kaliumbisulfat und Rhodaniden.

A. Vorversuche.

Beim Vermengen von festem Kaliumbisulfat mit einem festen Rhodanid — wir untersuchten Kalium-, Ammonium-, Natrium- und Bariumrhodanid — entwickelt sich sofort ein stechend riechendes Gas; es bildet mit gasförmigem Ammoniak starke Nebel, färbt blaues

Lackmuspapier rot, und mit Ferrichlorid getränktes Papier rot bis braunrot. Das Salzgemisch selbst wird vorübergehend rötlich, um dann je nach den angewandten Mengen und der Natur des Bisulfats fast weiß oder mehr oder weniger intensiv gelb bis orange zu werden. Bariumrhodanid reagiert langsamer als die Alkalisalze. Kaliumbisulfat verschiedener Herkunft verhielt sich verschieden; wir verwandten reinste Analysenpräparate von Kahlbaum, Berlin, und Merck, Darmstadt. Das Mercksche Präparat war feinkörnig, trocken und erwies sich auch bei wochenlangem Liegen an der Luft als nicht hygroskopisch; mehrere Kahlbaumsche Präparate, unter sich sehr ähnlich, waren blättrig kristallinisch, etwas feucht und zogen etwas Wasser beim Liegen an der Luft an. Mit dem Rhodanid gaben die Kahlbaumschen Präparate eine stärkere Gasentwicklung und die Gelbfärbung des Gemisches trat rascher ein als mit dem Merckschen Salz. Die Erklärung dafür ergab die Analyse.

Durch Fällen mit Bariumchlorid wurde der Gesamtschwefelsäuregehalt der Bisulfate ermittelt; je eine zweite Probe wurde vorsichtig bis zum Verschwinden der Schwefelsäuredämpfe, dann unter Zusatz von etwas Ammonkarbonat auf Rotglut bis zur Gewichtskonstanz erhitzt und so der Gehalt an Kaliumsulfat festgestellt. Der bei Berechnung auf angewandte Substanz sich ergebende Rest wurde als Wasser angenommen.

Präparat	Angew. Menge KHSO_4	Gef. Menge BaSO_4	Angew. Menge KHSO_4	Gef. Menge K_2SO_4
Kahlbaum blättrig	0.2130	0.3560	0.4272	0.2592
" "	0.1295	0.2170	0.7112	0.4396
Merck pulvrig	0.4380	0.7370	1.0261	0.6478

Resultate in Prozenten:

% SO_4H_2	% SO_4K_2	% H_2O	Molekular-Verhältnis $\text{SO}_4\text{H}_2 : \text{SO}_4\text{HK}$
36.08	60.67	3.25	1 : 0.95 Kahlbaum
35.68	61.69	2.63	1 : 0.97 "
35.16	63.13	1.71	1 : 1.10 Merck
36.01	63.99	—	1 : 1 KHSO_4 theoretisch

Diesem analytischen Befunde entspricht das oben charakterisierte Verhalten der Bisulfatpräparate: der kleine Überschuß an freier Schwefelsäure in den Kahlbaumschen Bisulfaten hat die lebhaftere Einwirkung auf das Rhodanid zur Folge. Ein kleiner

Zusatz von Dikaliumsulfat macht diese Präparate in ihrer Wirksamkeit denen von Merck ganz gleich.

Wir verwandten bei den folgenden Versuchen annähernd äquimolekulare Gemenge von Rhodanid und Bisulfat, da ein Überschuß von letzterem die Entstehung gelber Produkte begünstigt.

Auch das Verhalten anderer „trockener Säuren“ gegen trockene Rhodanide wurde bei dieser Gelegenheit untersucht: Borsäure macht aus Rhodaniden Rhodanwasserstoff nicht frei. Phosphorsäureanhydrid gibt mit wasserfreiem Rhodanbarium zunächst keine Reaktion; in dem Maße jedoch, wie das Anhydrid Luftfeuchtigkeit anzieht, entsteht unter Gelbfärbung des Gemisches das stechend riechende Rhodanwasserstoffgas. Mit kristallisiertem Bariumrhodanid entwickelt P_2O_5 sofort und heftig Rhodanwasserstoff. In wenigen Minuten ist das Gemisch gelb und stark zersetzt.

B. Darstellung reinen gasförmigen Rhodanwasserstoffs (hierzu Taf. I Fig. 2).

1. Apparate und deren Anordnung.

Aus zahlreichen Versuchen und nach manchen Zwischenstadien ergab sich der auf Taf. I Fig. 2 abgebildete Apparat. Er eignet sich besonders für die Darstellung gasförmigen Rhodanwasserstoffs zu irgendwelchen chemischen Zwecken. Der Beschreibung des Apparates sei folgendes vorausgeschickt: Zur Verbindung der einzelnen Apparatteile dienen dickwandige Saugschläuche; alle Verbindungen mit Ausnahme jener zwischen R und r gehen „Glas auf Glas“.

a) Trockensystem für Wasserstoff.

Der aus einem KIPPSchen Apparat kommende Wasserstoff wird in der Waschflasche M_1 durch starke Kalilauge, in M_2 durch Silbernitratlösung gereinigt. Dann durchstreicht er in U_1 eine Schicht grob- und feinkörnigen Chlorcalciums, darauf das Sicherheitskölbchen V^1 und hierauf in M_3 P_2O_5 -haltige konzentrierte Schwefelsäure. Die letzten Reste von Wasserdampf werden in U_2 von Phosphorpentoxyd zurückgehalten, das sich auf Glaswollebauschen, etagenartig übereinander angeordnet, befindet.² Diese Trocknung

¹ Vgl. S. 57. Hier wird mit etwas Glaswolle auch gelegentlicher Chlorcalciumstaub zurückgehalten.

² Nach E. W. MORDEY, *Zeitschr. physik. Chemie* 20 (1896), 91. Auf Taf. I Fig. 2 sind der Deutlichkeit halber nur 10 Etagen schematisch dargestellt; in Wirklichkeit enthielt U_2 ca. 20 Etagen!

hat sich gut bewährt; sie erlaubt in kleinem Raum das Pentoxyd auf eine große Oberfläche zu verteilen und stehende Röhren zu verwenden. Unter dem linken Gummistopfen von U_2 liegt etwas mehr Glaswolle, um gelegentlich mitgeführten Pentoxydstaub zurückzuhalten. Zur Sicherheit des Verschlusses können die Stopfen auf den schwereren Röhren U_1 und U_2 an seitlich angeblasenen Knöpfen mit Draht befestigt werden.

Das ganze Trockensystem ist der Bequemlichkeit halber hängend¹ angebracht; um das durch die Rührbewegung verursachte Pendeln zu verringern, ist die Kapillare Cp nicht freibeweglich, sondern federnd an dem mit dem Tragstabe fest verbundenen Korkstück F angehängt.

b) Entwicklungssystem.

Das Entwicklungsgefäß E ist ein starkwandiger Kolben aus geblasenem Glas von ca. 300—400 ccm Inhalt. Die beiden Tuben seiner Seitenwand sind mit durchbohrten Gummistopfen verschlossen: der eine Stopfen trägt die Füllröhre B (Beschreibung S. 59), der andere die Gasableitungsröhre A .

In dem ungefähr horizontal befestigten Kolben befindet sich ein Gemisch von Glas- und Porzellankugeln² mit 2—4 mm Durchmesser, die ähnlich wie in einer Kugelmühle ein inniges Verreiben der Reaktionssubstanzen gestatten. Zur wirksamen Bewegung der Kugeln und zum Zuleiten des Wasserstoffs dient der Rührer RS , eine etwa 8 mm starke Glasröhre. Sie ist außen zur bequemen Handhabung, zur Sicherung gegen Bruch und zur Verbindung mit H_1 mit einem dickwandigen Gummischlauch überzogen, innen ist sie der Kolbenwand parallel abgebogen. Sie wird mit dem kurzen Gummistopfen G auf E aufgesetzt, und mit etwas Glyzerin beweglich (und doch vakuumdicht) in G gemacht. Auf Taf. I Fig. 2 ist zur Veranschaulichung der Röhrenenden ein Teil des Gummischlauches bei [ö] offen gezeichnet.

c) Leitungswege.

Das entwickelte Rhodanwasserstoffgas gelangt durch ein Glaswollfilter in A und Dreiweghahn D in die Vorlage O , welche die Absorptionsflüssigkeit enthält. Die zwischen O und die Pumpe eingeschalteten Gefäße, U-Röhre U_3 und Trockenturm Tr (mit $CaCl_2$

¹ Nach DANIEL, Z. anorg. Chem. 38 (1904), 257.

² Zu beziehen von Ehrhardt u. Metzger Nachf., Darmstadt.

bzw. CaO gefüllt), verhüten, daß Wasserdampf von der Pumpe her in den Apparat eindringt; auch schützen sie das Quecksilber des noch folgenden (nicht gezeichneten) Manometers vor Verunreinigung durch die abziehenden Gase.

Von U_2 führen zwei Wasserstoffwege in den Entwicklungskolben E : der eine — die Leitung L_1 — durch Kapillare C_p und Hahn H_1 , der andere — die Leitung L_2 — durch Hahn H_2 und Füllröhre B . Diese zwei Wasserstoffwege erleichtern das Arbeiten.

Leitung L_1 : Schließt man Hahn H_2 und öffnet Hahn H_1 , so strömt in Leitung L_1 durch den Rührer RS ein langsamer Wasserstoffstrom in den Entwicklungskolben E . Dieser schwache Wasserstoffstrom, dessen Geschwindigkeit durch Hahn H_1 auch unter Vakuum noch bequem regulierbar ist, soll das gebildete Rhodanwasserstoffgas aus dem Reaktionsgemisch wegführen. Die Verbindung zwischen dem Trockensystem und dem Rührer RS — der Apparatteil Qu — wurde aus einigen gebogenen, mit Gummischläuchen aneinander gesteckten Glasröhren hergestellt, da nur so die notwendige Bewegungsfreiheit für den Rührer bei gleichzeitig guter Verbindung erreicht wird.

Leitung L_2 : Wird Hahn H_1 geschlossen und Hahn H_2 geöffnet, so strömt in Leitung L_2 ein sehr ergiebiger Wasserstoffstrom in den Entwicklungskolben E . Dieser starke Wasserstoffstrom dient dazu, den Apparat oder den Kolben E rasch mit Wasserstoff zu durchspülen, so im Laufe der Darstellung oder bei Ersatz eines gebrochenen Rührers usw.

2. Arbeitsweise.

a) Vorbereitende Arbeiten.

Die Ausgangsprodukte werden im Verhältnis 1 Mol. Rhodanid zu $1\frac{1}{4}$ Mol. Kaliumbisulfat angewandt; um das feinkörnigere Rhodanid besser zu zersetzen, wird das grobkörnigere Bisulfat in kleinem Überschuße zugesetzt. Eine definitive Auswahl unter den verschiedenen möglichen Ausgangsprodukten wurde nicht getroffen. Zu jedem Versuche kamen entweder 10 g Rhodankalium oder 15 g kristallisiertes Rhodanbarium (Analysenpräparate von Kahlbaum, Berlin) zur Anwendung. Das fein verriebene Rhodanid füllt man in den leeren Entwicklungskolben E und überschüttet es danach mit den Kugeln. Hierauf wird — wie auf S. 59 beschrieben — die Füllröhre B mit dem möglichst feingepulverten Kaliumbisulfat

beschickt und vorsichtig auf *E* gesetzt.¹ Herabfallende Mengen Bisulfats sind durch die Kugeln an der Berührung mit dem Rhodanide gehindert. Nach Einsetzen der Silbernitratvorlage *O* wird der komplette Apparat mehrmals mit Wasserstoff gefüllt, dazwischen jedesmal evakuiert. Für die Darstellung wird ein Vakuum von ca. 40 mm bei einem konstanten Wasserstoffstrom von ca. 6—8 Blasen pro Sekunde eingestellt.

b) Darstellung.

Das Rhodanid wird mit dem Rührer *RS* zwischen den Kugeln verrieben. Dann wird das Bisulfat innerhalb 15—20 Minuten aus der Füllröhre *B* in den Kolben *E* heruntergeklopft unter öfterem Rühren des Kugelgemisches. Bei vorübergehender Ausschaltung der Saugpumpe mit Hahn *H*₃ und des Wasserstoffstroms ist in Vorlage *O* am Aufsteigen von Gasblasen deutlich die fortschreitende Entwicklung von Rhodanwasserstoff zu erkennen. Unter gelegentlichem Rühren kann man im übrigen die Zersetzung sich selbst überlassen. Die Vorlage *O* kann mittels des Dreiweghahns *D* rasch ausgewechselt werden. Er ermöglicht Stellung I: Verbindung des Kolbens *E* mit der Vorlage *O*; Stellung II: Abschluß der Vorlage *O* vom Kolben *E*; Stellung III: unter Beibehaltung dieses Abschlusses Luftzutritt in die Vorlage *O*, wobei der Kolben *E* unter Vakuum bleibt. Bei Stellung III kann die Vorlage bequem ausgewechselt werden. Ist dies geschehen, so stellt man Hahn *D* auf Stellung II und evakuiert die neue Vorlage; hierauf kann man bei Hahnstellung I den Versuch fortsetzen, ohne daß in *E* Druckdifferenzen entstehen oder Luft eintritt.

Die Reaktionsmasse im Entwicklungskolben nimmt anfangs meist eine rosa Farbe an; je nach den Ausgangsprodukten geht diese in verblichen gelb bis tiefgelb über. Manche Gemische sind nach 24 Stunden noch weiß, während andere schon nach 1 Stunde gelb werden.

Um die Darstellung zu beenden, gleicht man durch einen raschen Wasserstoffstrom über Leitung *L*₂ den Druck aus. Der Apparat ist dann auseinandernehmbar, ohne daß Flüssigkeit aus *O* zurücksteigt.

¹ Die umgekehrte Anordnung — Bisulfat in *E*, Rhodanid in *B* — hat sich weniger bewährt, da bei solcher Anordnung das Reaktionsgemisch rascher und stärker gelb wird.

3. Reinheitsprüfung, Ausbeutebestimmung.

Mit dem beschriebenen Apparate wurde eine Reihe Darstellungen gasförmigen Rhodanwasserstoffs ausgeführt. Diese Versuche sollten den qualitativen Befund der Reaktion von Kaliumbisulfat mit Rhodaniden unter exakten Versuchsbedingungen nachprüfen.

Das entwickelte Gas wurde zur Prüfung auf Schwefeldioxyd und Ameisensäure im Absorptionsgefäße *O* in Wasser geleitet. Die entstandene Lösung wurde genau mit Natriumkarbonat neutralisiert (Phenolphthalein als Indikator) und darauf mit Silbernitrat im Überschuß versetzt. Es fiel ein reinweißer Niederschlag aus; beim Kochen in der Silbersalzlösung behielt er seine weiße Farbe, was bei Gegenwart von Ameisensäure oder Schwefeldioxyd nicht der Fall gewesen wäre.

Zur weiteren Prüfung auf Schwefeldioxyd wurde das Gas durch Silbernitratlösung geleitet, die im Überschusse vorhanden war. Das Gefäß *O* stand unter Lichtabschluß, wie unten genauer beschrieben. Das Filtrat des Silberniederschlags enthielt Silbernitrat im Überschuß; es wurde nach Zusatz von etwas Salpetersäure einige Zeit gekocht und dann mit Chlorbarium versetzt: die Lösung blieb klar, es fiel kein Niederschlag von Bariumsulfat aus, Schwefeldioxyd war nicht vorhanden gewesen.

Die wässrige Lösung des Gases wurde mit NESSLERs Reagens auf Ammoniak geprüft; es entstand kein Niederschlag; das aus Bisulfat und Rhodanid entwickelte Gas war auch frei von Ammoniak.

Die Gegenwart von Schwefelwasserstoff hätte sich schon durch bräunliche Färbung des Silberniederschlags verraten müssen. Zur weiteren Prüfung darauf wurde das Gas in eine sehr verdünnte Lösung von Kaliumhydroxyd geleitet und diese darauf mit Nitroprussidnatriumlösung versetzt; eine Violettfärbung trat nicht ein. Rhodanwasserstoffgas, welches $1\frac{1}{2}$ Stunden nach der Mischung von Rhodanid und Bisulfat dem Entwicklungskolben entnommen worden war, gab ebenfalls keine Nitroprussidreaktion.

Zu Ausbeutebestimmungen wurde die Vorlage *O* mit Silbernitratlösung gefüllt. Sie stand vollständig vom Lichte abgeschlossen in einem innen schwarz gestrichenen Kästchen, damit nicht eine Verfärbung am Licht eine durch Verunreinigungen (SH_2 , SO_2 , HCOOH) bedingte Färbung des in reinem Zustand weißen Silberrhodanids verdecken konnte. Wenngleich Rhodansilber nicht so lichtempfindlich wie Chlorsilber ist, so macht sich doch auch bei ihm nach

längerem Stehen am Lichte eine schwache Violettfärbung bemerkbar. Bei einem Versuch wurde das aus ca. 20 g Entwicklungsgemisch gebildete Gas 5—6 Stunden lang in Silbernitratlösung geleitet. Um bei so langer Versuchsdauer eine eventuelle Reduktion von Silbernitrat durch den konstant strömenden Wasserstoff zu verhüten, wurde etwa alle 50 Minuten die Silbernitratvorlage *O* gegen eine andere mit frischer Lösung ausgewechselt.

Die erhaltenen Silberniederschläge waren stets rein weiß. Die Hauptmenge fiel in der ersten Dreiviertelstunde aus; nach 2 Stunden war die Entwicklung praktisch erschöpft, was danach noch überging, war wenig, lieferte aber immer noch rein weiße Silberniederschläge. Die vereinigten Silberniederschläge wurden bei gelbem Lichte filtriert, mit sehr verdünnter Salpetersäure, dann mit reinem Wasser kalt ausgewaschen und hiernach bei 100°, zuletzt über Phosphorpentoxyd getrocknet. Bei Anwendung von 10 g Rhodankalium (oder 15 g kristallisiertem Rhodanbarium) pro Versuch betrug das Gesamtgewicht des bei einer Darstellung innerhalb 2 Stunden ausgefallten Silberrhodanids durchschnittlich 3 g, wovon die Hälfte schon in der ersten halben Stunde ausfällt. Dies entspricht einer Gesamtausbeute von ca. 1 g Rhodanwasserstoff aus 10 g Rhodankalium (oder 15 g $\text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), oder gleich 20%.

Der Silbergehalt der Niederschläge wurde auf folgende Weise ermittelt. Die getrockneten Niederschläge wurden in tiefe Porzellanschiffchen eingewogen und in einer schwer schmelzbaren Röhre bei gelinder Hitze im Wasserstoffstrome sehr vorsichtig niedergeschmolzen. Die Reduktion im Wasserstoffstrome ist nicht unbedingt notwendig, hat aber vor der Verbrennung im Luftstrom den Vorzug, ruhiger, d. h. ohne Verspritzen zu verlaufen. Die Reduktion wurde bei starker, kurz andauernder Glühhitze beendet; dann wurde mit einem Kohlendioxydstrom der Wasserstoff verdrängt und zuletzt mit einem Luftstrom ein etwaiger Rest organischer Substanz verbrannt. Die erkalteten Schiffchen wurden gewogen und zur Prüfung ihrer Gewichtskonstanz nochmals in den gleichen Gasströmen kurz erhitzt. Nach den folgenden Resultaten lag reines Silberrhodanid vor:

AgSCN aus:	AgSCN Gewogen:	Gramme Ag Gef.:	Ag Ber.:	Prozente Ag Gef.:	Ag Ber.:
$\text{KHSO}_4 + \text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.6099	0.3971	0.3965	65.11	65.00
$\text{KHSO}_4 + \text{KSCN}$	0.5294	0.3446	0.3441	65.09	65.00

Aus all diesen Ergebnissen folgt, daß die Reaktion zwischen Kaliumbisulfat und Kalium- oder Bariumrhodanid reines Rhodan-

wasserstoffgas in 20%iger Ausbeute ergibt. Soll das Rhodanwasserstoffgas für Reaktionen unter absolutem Ausschluß von Wasser verwendet werden, so müßte zwischen den Entwicklungskolben und das Absorptionsgefäß noch ein Trockensystem eingeschaltet werden, wie es im letzten Abschnitt dieser Arbeit beschrieben ist. Wie noch erwähnt werden wird, gibt nämlich das Reaktionsgemisch etwas Wasser, auch bei bester Vortrocknung ab.

Zum Vergleiche wurde ein nach der Methode R. L. dargestelltes Gas in Silbernitratlösung geleitet; eine halbe Minute nach Beginn der Darstellung fiel schon ein gelber, 3 Minuten nach Beginn der Darstellung bereits ein schwarzer Silberniederschlag aus. Die Darstellungsweise nach R. L. liefert somit ein verunreinigtes Rhodanwasserstoffgas.

C. Darstellung von festem, wasserfreiem Rhodanwasserstoff.

Nachdem mit diesen Versuchen die Brauchbarkeit unserer Methode zur Darstellung eines reinen Rhodanwasserstoffgases erwiesen war, begannen wir mit Versuchen, das Gas zu reinem, 100%igem und festem Rhodanwasserstoff zu kondensieren. Das an sich einfache Problem wird technisch dadurch sehr erschwert, daß die letzten Anteile von Wasserdampf nur schwierig aus dem feuchten Rhodanwasserstoffgas zu entfernen sind, und der kondensierte Rhodanwasserstoff sehr leicht von anderen Substanzen chemisch verändert wird.

1. Fester Rhodanwasserstoff aus getrockneten Ausgangsmaterialien.

Die Dissertation des einen von uns (Rück)¹ enthält die genaue Beschreibung der Versuche, direkt, d. h. ohne besondere Trocknung des Rhodanwasserstoffgases aus den getrockneten Ausgangsmaterialien ein 100%iges Kondensat zu erhalten. Da die wichtigen Einzelheiten bei der Beschreibung der definitiven Methode wiederkehren, sei hier nur kurz das Resultat dieser Versuche mitgeteilt.

Es ist nicht möglich, Kaliumrhodanid und Bisulfat so weit zu entwässern, daß sich nicht wägbare Quantitäten Wasser dem Kondensat beimengen. Die Entwässerung durch Schmelzen der Substanzen vermieden wir, da Rhodansalze nicht ohne Zersetzung schmelzen

¹ ULR. RÜCK, Über die Darstellung von reinem, wasserfreiem Rhodanwasserstoff. Dissertation, Technische Hochschule, München 1911.

und wir sicher unveränderte Ausgangssubstanzen anwenden wollten. Ferner zeigte sich, speziell bei Verwendung des wasserfreien Rhodanbariums, daß je wasserärmer das Reaktionsgemisch war, um so geringer die Entwicklung von Rhodanwasserstoffgas wurde. Es ist anzunehmen, daß bei absolutem Ausschluß von Feuchtigkeit überhaupt keine Reaktion zwischen Bisulfat und Rhodansalz mehr zustande kommt. Im besten Falle erhielten wir 97%igen Rhodanwasserstoff, und das nur, wenn mit einer dem eigentlichen Kondensationsgefäß vorgeschalteten, auf 0° gekühlten Röhre, dem Gase die Hauptmenge des enthaltenen Wasserdampfes entzogen wurde. Ohne diese Vortrocknung waren die Kondensate = 92%ig.

Wir waren daher gezwungen, das gebildete feuchte Rhodanwasserstoffgas nachträglich mit Trockenmitteln von dem beigemengten Wasserdampf zu befreien.

2. Fester Rhodanwasserstoff aus getrocknetem Rhodanwasserstoffgas.

Als Trockenmittel prüften wir wasserfreie Oxalsäure, Bortrioxyd und Phosphorpentoxyd. Die Verwendung der Oxalsäure scheiterte daran, daß die Bindung des Wassers ungenügend wird bei vermindertem Druck, wie er bei unseren Darstellungen zur Anwendung kommt. Chemisch wirkt die Oxalsäure nicht verändernd auf Rhodanwasserstoff ein. Bortrioxyd, das schon von LORENZ¹ als wasserbindendes Mittel empfohlen wird, und das aufgenommene Wasser auch unter vermindertem Druck festhielte, eignet sich in unserem Falle nicht, da es zu langsam die Feuchtigkeit des Rhodanwasserstoffgases absorbiert. So blieb nur Phosphorpentoxyd, das starke Wasseranziehung mit fester chemischer Bindung des Wassers, auch bei niedrigem Gasdruck, vereinigt.

Mit diesem Trockenmittel hatten wir schon früher orientierende Vorversuche angestellt, dabei aber sehr wenig aussichtsreiche Resultate erhalten. In Berührung mit dem damals verwendeten gewöhnlichen Handelspräparate veränderte sich das Rhodanwasserstoff-Wasserstoffgasgemisch derart, daß es in Silbernitratlösung sich rasch braun färbende Niederschläge hervorrief, deren Silbergehalt bis 67% (theoretisch 65%) anstieg. Nach den mißlungenen Trocknungsversuchen mit Oxalsäure und Bortrioxyd kamen wir wieder auf Phosphorpentoxyd zurück, verwandten aber diesmal das reinste im

¹ *Liebigs Ann.* 247 (1888), 226.

Handel erhältliche Präparat: „Acidum phosphoricum anhydr. albiss. pro analysi“ aus der Chemischen Fabrik E. Merck, Darmstadt. Dieses Präparat ist schneeweiß und staubartig pulverig. Es verhielt sich nun wesentlich anders! Wir ließen das Rhodanwasserstoffgas bei einem Versuche 4 Stunden lang über dieses, auf Glaswolle in einem langen U-Rohr fein verteilte Oxyd streichen, und leiteten es danach von Zeit zu Zeit zur Kontrolle in Silbernitratlösung ein; es bildeten sich von Anfang bis zu Ende des Versuches stets rein weiße Silberniederschläge mit Silbergehalten von 65.00—65.18% Ag. Das Phosphorpentoxyd selbst färbte sich nur an der Eintrittsstelle des Gases deutlich gelb, im übrigen Teil des U-Rohres behielt es seine weiße Farbe fast vollständig, im Gegensatz zu jenem zuerst angewandten Präparat, das überall Gelbfärbung zeigte. Damit scheint bewiesen: Reines Phosphorpentoxyd verhält sich gegen Rhodanwasserstoff indifferent; die gegenteiligen Erfahrungen beruhten auf Verunreinigungen des Pentoxyds, die sich entweder dem Gasstrom beigemengen oder eine Zersetzung des Rhodanwasserstoffgases bewirken.

Den allerstrengsten Reinheitsproben, wie sie SHENSTONE und BECK¹ angeben, genügte allerdings auch das Phosphorpentoxyd „Merck albiss. pro analysi“ noch nicht, da es beim Erhitzen mit Silbernitratlösung diese reduzierte. Doch ist die Darstellung absolut reinen Pentoxyds nach der von jenen Autoren angegebenen Methode — Destillation im Sauerstoffstrom über Platinschwamm — eine so zeitraubende und kostspielige Arbeit (zumal bei so großem Bedarf), daß wir zunächst darauf verzichteten. Auch schien es wichtig, bei den Darstellungen von festem Rhodanwasserstoff womöglich ein allgemein zugängliches Handelsprodukt zu verwenden.

Die Verwendungsmöglichkeit dieses reinsten Handelspräparates war also erwiesen. Wir wanden es zuerst in liegenden U-Röhren an, kamen dann aber bald auf die Verwendung der schon erwähnten stehenden Trockenröhren zurück, die mit Schichten von Glaswolle und dem Pentoxyd gefüllt sind, und auf verhältnismäßig kleinem Raum eine starke Trockenwirkung ausüben.

Unsere definitive Anordnung sei im folgenden wieder ausführlich mitgeteilt.

¹ Journ. Chem. Soc. Transact., London 63 (1893), 475.

D. Definitive Darstellung festen wasserfreien Rhodanwasserstoffs
(hierzu Taf. I Fig. 3).

1. Apparate und deren Anordnung.

a) Trockensystem für Wasserstoff.

Das Trockensystem für Wasserstoff ist, trotzdem das Rhodanwasserstoff-Wasserstoffgasgemisch vor der Kondensation eigens getrocknet wird, doch notwendig, da im Laufe der Darstellung ein reiner trockener Wasserstoffstrom öfters gebraucht wird. Es wurde unverändert von dem auf Taf. I Fig. 2 dargestellten Apparate übernommen. Auf Taf. I Fig. 3 wurde hiervon nur das U-Rohr U_2 dargestellt.

b) Entwicklungssystem für Rhodanwasserstoff.

Auch dieses wurde unverändert aus Apparat Taf. I Fig. 2 übernommen.

c) Trockensystem für Rhodanwasserstoff.

Dieses besteht aus den beiden U-Röhren T_1 und T_2 , dem Sicherheitskölbchen V_1 und der Kapillare cp_1 . Die U-Röhren T_1 und T_2 mit eingeschliffenen Glasstopfen tragen seitlich angeschmolzen Ein- und Ausleitungsröhren. Die Glasstopfen sind innen hohl. Ihre Wandung ist im angeschliffenen Teile an einer Stelle durchbohrt. Diese Bohrung (3 mm) im Stopfen liegt in gleicher Höhe mit der Ein- und der Ausleitungsröhre des U-Rohres; je nach der Stellung des Stopfens ist der Innenraum mit der Ein- oder Ausleitungsröhre in Verbindung oder abgeschlossen. Die U-Röhren T_1 und T_2 werden mit ca. 20 Etagen von Phosphorpentoxyd „Merck albiss. pro analysi“ auf Glaswollebauschen gefüllt. Diese Füllung ist vor jedem Versuche zu erneuern.¹ Das Sicherheitskölbchen V_1 dient als Reinigungskammer. Infolge Druckdifferenzen führt der Gasstrom öfters Pentoxydstaub und Glaswollefasern aus der U-Röhre T_2 mit fort, dieser Staub lagert sich in V_1 ab. Die Kapillare cp_1 soll die Geschwindigkeit des Gasstromes verlangsamen. Das Sicherheitskölbchen ist in der auf Taf. I Fig 3 dargestellten Weise einzuschalten, also nicht umgekehrt; in den wagerechten Schenkel des rechts an-

¹ Der Deutlichkeit halber sind die Röhren T_1 , T_2 auf Taf. I Fig. 3 leer eingezeichnet. — Die Glasstopfen von T_1 , T_2 sind schon vor der Füllung gut einzudichten. Während des Einfüllens schützt man die schon eingefetteten Schliffstellen der Trockenröhren durch Papiermanschetten vor Glaswollefasern; solche sind nämlich aus dem gefetteten Schliff schwer zu entfernen und beeinträchtigen einen guten Abschluß.

geblasenen (langen) Einleitungsrohres wird etwas Glaswolle eingelegt, die ebenfalls Pentoxydstaub zurückhalten soll.

d) Kondensationssystem für Rhodanwasserstoff.

Die Kondensation des festen Rhodanwasserstoffes kann entweder im vorderen **U**-Rohre *C* oder im hinteren **U**-Rohre *c* erfolgen. Diese Kondensationsgefäße sind an der **U**-förmigen Biegung bauchig aufgeblasen, der rechte Schenkel ist weiter als der linke (Dimension $150 \times 16 \times 12$ mm, 100 ccm Inhalt). Diese beiden Kondensationsgefäße stehen in dem annähernd kubischen Blechgefäße *K*, das den durch feste Kohlensäure auf -30 — -40° gekühlten Alkohol aufnimmt und zur guten Isolierung in die Holzkiste *Z* mit Torfmull *Y* und Asbestpappe *X* eingebettet ist. Die zuleitenden Röhren *N* und *n* enden erst in der Mitte der Kondensationsgefäße, also unterhalb des Alkoholniveaus, damit der feste Rhodanwasserstoff sich möglichst im bauchigen Teile des Kondensationsgefäßes, im Bereiche guter Kühlung absetzt. Da sich aber stets ein kleiner Teil des Kondensates in *C* (oder *c*) schon weiter oben, also in einer minder gut gekühlten Zone absetzt, so ist empfehlenswert, im Laufe der Darstellung das Alkoholniveau mehrmals etwas zu erhöhen durch Unterschieben von Brettchen unter die Kiste *Z*. — Die Abgase gehen durch das **U**-Rohr *U*₃ — mit Phosphorpentoxyd-Glaswoll-
etagen gefüllt — und den Turm *Tr* — mit Ätzkalk gefüllt — zur Pumpe.

e) Leitungswege.

Der Apparat enthält ferner eine Reihe von Rohrleitungen. Diese anscheinend komplizierten, auch nicht unbedingt notwendigen Verbindungen haben sich in vielen Versuchen als sehr praktisch erwiesen.

a) Luftzuleitung: Die Luftzuleitung in die Kondensationsgefäße erfolgt durch den Lufthahn *HL*. Er ist bei jedem Versuche schon von Beginn an geschlossen; er wird nur geöffnet, wenn nach Beendigung der Kondensation der Wasserstoff in *C* (oder *c*) durch Luft verdrängt werden oder überhaupt das Vakuum in *C* rasch während des Versuches aufgehoben werden soll, wie z. B. beim Auswechseln des Kondensationsgefäßes. Für dieselben Manipulationen in *c* kann dieser Hahn nach Verschluß von *N* über den Umweg *H III* und *h III* benutzt werden.

b) Leitung *D* und Hahn *HE* (direkte Rhodanwasserstoffableitung): Der Entwicklungskolben *E* steht durch das Ableitungs-

rohr D^1 und den Hahn HE direkt in Verbindung mit dem Trockenturm Tr und der Luftpumpe. Diese Leitung ist vor Beginn und während der Dauer der Gasentwicklung stets durch den Hahn HE abgeschlossen. Sie dient zum raschen Evakuieren des Entwicklungsgefäßes vor Versuchsbeginn; sie wird auch notwendig bei Auswechslung des Kolbens E während des Versuches, wobei natürlich H_I und H_{II} geschlossen sind.

c) Wasserstoffleitungen: Vom Trockenrohr U_2 führen zwei Wasserstoffwege ab: Leitung L_I durch die Kapillare Cp und den Hahn H_I in den Kolben E ; Leitung L_{II} führt durch Kapillare Cp_2 zu den beiden Wasserstoffhähnen HW_I und HW_{II} . Beide Leitungen können — unabhängig voneinander — nicht gleichzeitig verwendet werden, da die Benutzung der einen Leitung das Geschlossensein der anderen voraussetzt. Die Leitung L_I wird durch den Hahn H_I abgeschlossen, die Leitung L_{II} durch die Hähne HW_I und HW_{II} . Während L_I hauptsächlich bei der Entwicklung des Rhodanwasserstoffes benutzt wird, dient L_{II} mehr zu vorbereitenden Arbeiten und bei der Kondensation des Gases. Infolge der Kapillaren (Cp , Cp_2) ist der Wasserstoffstrom auf beiden Leitungen durch die betreffenden Hähne bequem auf jede Geschwindigkeit im Vakuum einstellbar.

Leitung L_I : Der Wasserstoffstrom tritt ab H_I durch r und durch die offene Röhre R in den Kolben E . Hier durchströmt er das Reaktionsgemisch und führt das entwickelte Rhodanwasserstoffgas durch die Ableitungsröhre A (Hahn HE ist geschlossen) und durch den Hahn H_{II} (Hahn HW_{II} ist geschlossen) in die beiden Trockenröhren T_1 und T_2 . Hier wird nun das feuchte Gas getrocknet und gelangt durch V_1 zur Kapillare Cp_1 , an welche das Hahn-T-Stück H_{III} , h_{III} anschließt. Je nachdem nun das vordere Kondensationsgefäß C oder das hintere Kondensationsgefäß c benutzt werden soll, sind die Hähne entsprechend zu stellen:

Wird C benutzt, so bleiben h_{III} und h_{IV} geschlossen, das trockene Gas gelangt dann durch H_{III} und N (Hahn HL ist stets geschlossen) nach C . Die Abgase entweichen durch H_{IV} , U_3 und Tr zur Pumpe.

Wird c benutzt, so bleiben H_{III} und H_{IV} geschlossen.

Leitung L_{II} : Der Wasserstoff strömt in die Leitung L_{II} , wenn Hahn H_I geschlossen ist. Dieser trockene Wasserstoffstrom kann

¹ Das Rohr D verläuft hinter dem Kühlgefäße; es wird deshalb in der Zeichnung Taf. I Fig. 3 auf die Breite der Kiste Z von dieser verdeckt.

den beiden Kondensationsgefäßen (C, c) durch Hahn HW_I oder durch Hahn HW_{II} direkt zugeführt werden, ohne die sonstigen Röhrensysteme zu durchlaufen. Der Weg über Hahn HW_I wird hauptsächlich benutzt, wenn man in den Kondensationsgefäßen reinen, trockenen Wasserstoff braucht (Reinigung eines Kondensationsrohres unmittelbar vor Beginn der Kondensation, Ersatz eines Rohres; näheres siehe bei „Arbeitsweise“). Der Weg über Hahn HW_{II} dient dazu, die Trockenröhren T_1 und T_2 während der Kondensation zeitweise mit reinem trockenem Wasserstoff durchzuspülen (gasförmigen Rhodanwasserstoff hinauszuspülen).

2. Arbeitsweise.

a) Vorbereitung.

Als Ausgangsmaterialien wurde meist Rhodankalium und Kaliumbisulfat benutzt, aus der Fabrik Kahlbaum, Berlin bezogene reine Analysenpräparate, die ungefähr im Verhältnis 1 Mol. Rhodanid zu $1\frac{1}{4}$ Mol. Bisulfat angewandt werden. Die Ausgangsmaterialien werden nicht besonders vorgetrocknet, sondern kommen so zur Zersetzung, wie sie den Vorratsgefäßen entnommen werden. Man kann in dem Apparate bis 20 g Rhodanid zersetzen. Das fein gepulverte Rhodanid füllt man in den leeren Kolben E und schichtet darauf die Glas- und Porzellankugeln. Nun wird die Röhre B mit dem möglichst feingepulverten Bisulfat (nach Seite 59) beschickt und vorsichtig auf E gesetzt. Eventuell jetzt schon herabfallendes Bisulfat ist durch die Kugeln von dem Rhodanid noch abgeschlossen.

Die Trockenröhren $T_1 T_2$ werden mit dem reinen Phosphor-pentoxyd vor jedem Versuche auf Glaswollebauschen möglichst rasch gefüllt.¹ Bei richtiger Füllung muß das Pentoxyd in den Trockenröhren staubartig pulverig sein. Jeder Schenkel wird nach der Füllung sofort geschlossen. Dann werden die fertigen Trockenröhren an das Kölbchen V_1 angeschlossen, dessen rechtes Zuleitungsrohr im horizontalen Schenkel Glaswolle enthält, dessen linkes Ableitungsrohr mit Cp_1 verbunden ist.

Nach Zusammenstellung des ganzen Apparates (Kolben E mit Röhre B kann zweckmäßig etwas nach links geneigt werden) spüle man die Leitungen L_I und L_{II} mit Wasserstoff; dann schließe

¹ Man schütze die Glaswolle vor Berührung mit der Hand, da sie sonst leicht Feuchtigkeit annimmt. Die Phosphor-pentoxyd-Vorratsflasche wird beim Aufstäuben jedes einzelnen Glaswollebauschens extra geöffnet, dazwischen stets geschlossen gehalten.

man die Hähne HL , HW_I , HW_{II} , H_I , H_{II} ; offen bleiben die Hähne H_{III} , H_{IV} , h_{III} , h_{IV} , HE und nun wird evakuiert. Bei guten Dichtungen ist mit Wasserstrahlluftpumpe 20—40 mm Quecksilberdruck als Vakuum zu erreichen. Das Auspumpen des Entwicklungsgefäßes über D , HE soll eine unnötige Beanspruchung des Phosphorpentoxyds in den Trockenröhren T_1 , T_2 verhüten. Nun werden die Hähne HE , H_{IV} , h_{IV} geschlossen, die Saugpumpe läuft jedoch weiter, hält also den Apparatteil links von HE , H_{IV} , h_{IV} unter Vakuum. Indessen wird der gesamte rechts von HE , H_{IV} , h_{IV} liegende Apparatteil mit Wasserstoff gefüllt, und zwar E über H_I , der übrige Apparatteil über HW_I und HW_{II} ; Hahn H_{II} bleibt geschlossen. Nach der Füllung werden die Hähne H_I , HW_I , HW_{II} wieder geschlossen und die Hähne HE , H_{IV} , h_{IV} sehr vorsichtig wieder geöffnet (ab HE , H_{IV} , h_{IV} ist Vakuum!). Nun wird der ganze Apparat evakuiert. Auf gleiche Weise wie eben beschrieben ist dann der Apparat noch einigemal mit Wasserstoff zu füllen und zu evakuieren, um Luft nach Möglichkeit zu verdrängen. Nun wird die Leitung D durch Hahn HE , die Leitung L_{II} durch die Hähne HW_I und HW_{II} gesperrt, Hahn H_{II} geöffnet und mit Leitung L_I ein Wasserstoffstrom von 4—8 Blasen pro Sekunde bei konstantem Vakuum von 20—40 mm eingestellt.¹

b) Durchführung der Zersetzung, Trocknung und Kondensation.

Vor Beginn der Zersetzung wird in K mit Alkohol und fester Kohlensäure auf -30 bis -50° gekühlt, wobei innerhalb einer Viertelstunde beim Durchströmen von Wasserstoff (durch $E - A - T_1 - T_2$) in C und c kein Eisbeschlag oder auch nur Reif entstehen darf.² Nun werden geschlossen: Hähne H_{III} , h_{III} , h_{IV} , H_{III} . Nachdem in E das Rhodanid mit den Kugeln verrieben ist, wird etwas Bisulfat aus Füllrohr B heruntergeklopft und in E verrührt. Nach einigen Minuten wird H_I geschlossen und H_{II} geöffnet, so daß das entwickelte Rhodanwasserstoffgas in die Trockenröhren eintreten kann. Nach Druckausgleich zwischen E und den Röhren T_1 , T_2 wird H_{II} wieder geschlossen und — nachdem das Gas einige Minuten in T_1 , T_2 verweilt hat — durch Öffnen von H_{III} das getrocknete Gas in das Kondensationsgefäß C geführt: dabei ist H_{IV} zu schließen, damit

¹ Bei allen im folgenden Kapitel 2 beschriebenen Operationen läuft die Saugpumpe konstant.

² Gelegentlich auftretende winzige Eisbeschläge werden nach Herausheben von C (oder c) durch Erwärmen mit der Hand vertrieben; das Kondensations-system ist soweit beweglich, um dies zu gestatten.

das trockene Gas nicht rasch durch C gesogen wird. Nach einigen Minuten wird H_{III} geschlossen und durch Öffnen von H_{IV} in C wieder niederer Druck hergestellt. Ist dieser erreicht, so schließt man H_{IV} und bewirkt durch Öffnen von H_{III} ein Nachströmen des in T_1, T_2 noch befindlichen Gasrestes. Schließlich wird durch Öffnen von H_{IV} und H_{III} im System T_1, T_2, C wieder niederer Druck hergestellt und nach dessen Erreichung H_{III} geschlossen.

Es wird nun durch Klopfen von neuem etwas Bisulfat nach E gebracht, durch Rühren wieder Rhodanwasserstoff entwickelt, wobei zur Erhöhung des Druckes in E etwas Wasserstoff durch H_I eingelassen werden kann. Dann wird die Trocknung und Kondensation des Gases in der beschriebenen Weise wiederholt. Wenn durch dieses Verfahren jedesmal auch nur geringe Mengen Rhodanwasserstoff nach C gelangen, so kann doch durch öftere Wiederholung die Menge des kondensierten Rhodanwasserstoffs vergrößert werden; zum Schluß wird alles rhodanwasserstoffhaltige Gas (nach Schließen von H_{II}) aus den Trockenröhren durch Wasserstoff über $H W_{II}$ verdrängt.

Diese Methode ist trotz ihrer Umständlichkeit nach unseren Erfahrungen die geeignetste; sie hat den Nachteil, daß die Kondensation sehr langsam vor sich geht; wir begnügten uns daher bei den im folgenden beschriebenen Analysen mit relativ kleinen Mengen; doch überzeugten wir uns bei weiteren Darstellungen (Molekulargewichtsbestimmungen), daß auch Mengen bis zu ca. 0.25 g auf diese Weise dargestellt werden können.

Eine absolute Sicherheit, ein ganz weißes Präparat, ohne den geringsten gelblichen Farbenton jedesmal zu erhalten, bietet indessen auch dieses Verfahren nicht. Man erhält manchmal trotz aller Vorsicht aus nicht festzustellenden Gründen schwach gelbliche Kondensate, deren „Färbung“ übrigens ein hierin ungeschultes Auge kaum von weiß unterscheiden kann. Es war uns nicht mehr möglich zu untersuchen, ob diese geringe Verfärbung in der labilen Natur des festen Rhodanwasserstoffs, z. B. Polymerisation, oder in einer chemischen Reaktion mit Spuren beigemengter Verunreinigungen ihre Ursache hat, oder ob sie vielleicht mit einem nach SHENSTONE und BECK gereinigten P_2O_5 hätte vermieden werden können. Sicher ist nur, daß der feste Rhodanwasserstoff ein außerordentlich empfindliches Präparat ist, und daß auch schon Spuren von Wasserdampf und anderen Substanzen ihn wenigstens physikalisch zu verändern vermögen. In der chemischen Zusammensetzung ergeben nämlich

gelbliche Präparate keine erkennbare Abweichung von der ganz weißer.

c) Beendigung der Darstellung.

Nach beendigter Kondensation wird im Kondensationsgefäße *C* durch vollständig trockene Luft — nicht durch Wasserstoff — atmosphärischer Druck hergestellt. Den Druck mit Wasserstoff auszugleichen, ist nicht zu empfehlen, da dann beim Öffnen von *C* die feuchte Außenluft den leichten Wasserstoff verdrängt und in dem Rohre *C* einen Eisbeschlag hervorrufen oder den festen Rhodanwasserstoff gelblich färben kann. Auch würde bei quantitativen Versuchen die Anwesenheit von Wasserstoff im Kondensationsgefäße beträchtliche Wägefehler verursachen. Der Druckausgleich mit trockener Luft wird folgendermaßen erzielt: Man schließt die Hähne H_{III} und H_{IV} und läßt durch den Lufthahn *HL* sehr langsam durch Chlorcalcium, Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd (Merck albiss. pro analysi, Etagenordnung) getrocknete Luft eintreten bis zum Druckausgleich. (Dabei schaltet man dem Hahn *HL* zweckmäßig eine Kapillare vor.) Eine vollkommene Trocknung der eingelassenen Luft ist unbedingt nötig, da das feste Kondensat in feuchter Luft rasch gelblich würde. Nun wird *HL* geschlossen und das Kondensationsgefäß *C* bei geöffnetem Hahne H_{IV} evakuiert, worauf nach Schließen von H_{IV} wieder langsam trockene Luft durch *HL* bis zum Druckausgleich eingelassen wird. Diese Luftspülung wird noch zweimal wiederholt. Ist dann aller Wasserstoff verdrängt und der Druck durch vollständig trockene Luft ausgeglichen, so kann das Gefäß *C* geöffnet werden. In den übrigen Apparateilen ist der Druckausgleich durch die Leitungen L_I und L_{II} leicht zu bewerkstelligen.

3. Quantitative Untersuchung des Kondensates.

Der Nachweis, daß die erhaltenen Kondensate tatsächlich aus festem Rhodanwasserstoff bestanden, wurde nach folgender Methode erbracht: Eine gewogene Menge fester Rhodanwasserstoff wurde in das Silbersalz übergeführt, dieses gewogen und durch Analyse seine Zusammensetzung festgestellt. Die Abwesenheit von Ammoniak usw. ist schon durch die früheren Versuche (S. 67 ff.) festgestellt.

Wägungsmethode.

Die Hauptschwierigkeit liegt darin, das Gewicht des festen Rhodanwasserstoffs zu bestimmen. Da fester weißer Rhodanwasser-

stoff, ohne sich zu verfärben, nach unseren Erfahrungen höchstens auf 0° , d. i. etwa 5° unter seinem „Schmelzpunkt“ erwärmt werden darf, ferner gegen feuchte Luft sehr empfindlich ist, so ist eine direkte Wägung ausgeschlossen. LEVY (Dissertation Berlin 1908) hat sie zwar ausgeführt, doch erscheint uns diese Methode nicht einwandfrei.

Zunächst wurde wie folgt gearbeitet. Wir kondensierten Rhodanwasserstoff in einem gewogenen, durch eingeschlifene Glasstopfen verschließbaren **U**-Rohr — das an Stelle von *C* eingeschaltet war — und ließen, während sich dieses **U**-Rohr noch in der Kältemischung befand, aus einer Hahnpipette eine Wassermenge von bekanntem Gewichte einfließen. Das **U**-Rohr wurde danach aus der Kältemischung herausgenommen, bei Zimmertemperatur unter öfterem Umschütteln stehen gelassen, wobei sich der feste Rhodanwasserstoff zu einer klaren farblosen Flüssigkeit löste. Auf diese Weise wurde eine verdünnte, wägbare Rhodanwasserstofflösung gewonnen. Verdünnte Lösungen sind nach eigenen wie anderer Autoren Erfahrungen tagelang haltbar. Nach dem Temperatúrausgleich (ca. $\frac{1}{2}$ Stunde) konnte das **U**-Rohr ohne Bedenken, daß eine vorzeitige Zersetzung eingetreten wäre, gewogen werden. Vor jeder Wägung wurde das **U**-Rohr mit einem trockenen Tuche abgewischt. Nach der Wägung fällten wir den Rhodanwasserstoff mit Silbernitrat aus, filtrierten im Gooch-Neubauerplatintiegel, wuschen mit Alkohol und Äther nach und trockneten schließlich das Silberrhodanid bei 110° , zur Kontrolle gelegentlich auch bei 150° . Folgende Tabelle enthält die Resultate:

AgSCN gewogen	HSCN gewogen	HSCN ber. aus AgSCN	Differenz in g	Ag aus AgSCN gewogen
0.1380	0.0473	0.0491	0.0018	65.06 %
0.0501	0.0158	0.0178	0.0020	—
0.1838	0.0600	0.0654	0.0054	—
0.3899	0.1364	0.1388	0.0024	—

Es war also tatsächlich stets mehr Rhodanwasserstoff in dem Kühlgefäße *C*, als sich aus der direkten Wägung zu ergeben schien. Da der Silbergehalt eines der erhaltenen Silbersalze fast den theoretischen Wert erreichte, so bestand das Kondensat wohl aus reinem Rhodanwasserstoff. Die Differenz von +1.8 bis 5.4 mg schien daher durch einen methodischen Fehler verursacht zu werden.

Die Art der Wasserzuführung in das **U**-Rohr konnte eine solche

Fehlerquelle in sich bergen. Das Wasser kam dabei in Berührung mit der Außenluft und wir beobachteten jedesmal beim Eingießen eine kleine, sich verflüchtigende Nebelwolke. Diese konnte sich nur nach Art der Salzsäurenebel gebildet haben, ihren Wassergehalt lieferte die Verdampfung des zufließenden Wassers, dessen Menge also in der Tat etwas geringer war, als sich aus den beiden Gewichten der Pipette vor und nach dem Ausfließen ergab. Ein solcher Verlust mußte in der beobachteten Weise in Erscheinung treten.

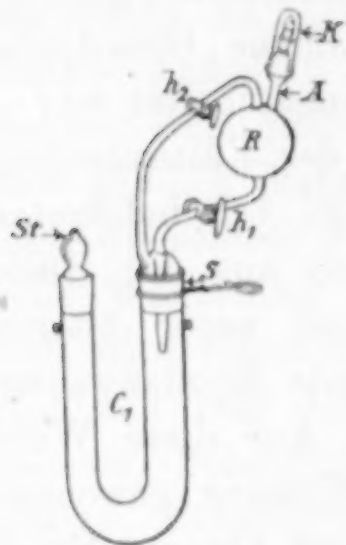


Fig. 3.

Wir verwendeten daher dann den im folgenden beschriebenen Apparat, der das Wägen des Rhodanwasserstoffs und der Lösungsflüssigkeit, sowie auch das Ausfällen mit Silberlösung im geschlossenen Raum gestattete.

Mit dem Apparat Fig. 4 wurde dies auf folgende Weise erreicht: Der engere Schenkel des U-förmigen Kondensationsgefäßes C_1 ist durch den Glasstopfen *St*, der weitere Schenkel durch den Pippenaufsatz mit dem Schliff *S*

gasdicht verschließbar. Die Hähne sind mit möglichst wenig Vaseline gedichtet. Vor dem Versuche wird das Reservoir *R* bei geschlossenen Hähnen h_1 und h_2 durch den Ansatz *A* mit Silbernitratlösung gefüllt, und dann die Kappe *K* geschlossen. Hierauf wird die so gefüllte Pipette gewogen, ebenso C_1 mit Stopfen *St*. C_1 wird nun an Stelle von *C* als Kondensationsgefäß in den Kühlkasten *K* eingesetzt und in der früher beschriebenen Weise fester Rhodanwasserstoff darin kondensiert.

Nach der Kondensation muß zunächst im Gefäße C_1 durch vollständig trockene Luft der Wasserstoff verdrängt und atmosphärischer Druck hergestellt werden, wie auf S. 78 beschrieben. Ist dies geschehen, so werden die Gummistopfen am Gefäße C_1 durch den Glasstopfen *St* und durch den Pipettenaufsatz vertauscht; hierauf werden h_1 und h_2 geöffnet, so daß die Silberlösung unmittelbar auf den kondensierten Rhodanwasserstoff fließen kann. Dann erst wird C_1 — immer noch durch Stopfen *St* und den Pipettenaufsatz verschlossen! — aus der Kühlung genommen, und hierauf durch vorsichtiges Bewegen ein eventuell noch vorhandener Rest von Rhodanwasserstoff gefällt. Die durch die Silberlösung aus C_1 verdrängte Gasmenge konnte bei dieser Anordnung nicht mehr ins Freie entweichen, sondern steigt durch das Rohr und den Hahn h_2 zum

Reservoir *R* empor und bringt an dessen Wänden noch geringe Silberfällungen hervor; diese werden später sorgfältig herausgespült und mit der übrigen Silberrhodanidmenge vereinigt. Wenn sich der ganze Apparat auf Zimmertemperatur erwärmt hat, wird er (nach Abwischen mit einem trockenen Tuche) gewogen. Da durch die Anwesenheit der Flüssigkeit in C_1 der Schwerpunkt des ganzen Systems nach unten verlegt ist, kann jetzt der ganze Apparat (also C_1 mit *St* und dem Pipettenaufsatz) unterhalb *S* mit einem dicken Platindraht aufgehängt und auf einmal gewogen werden. Nach dieser Wägung wird der gesamte Silberniederschlag sorgfältig in einen gewogenen Gooch-Neubauerplatintiegel gespült, mit schwach salpetersauren, dann mit reinem Wasser, zuletzt mit Alkohol und Äther gewaschen und nach dem Trocknen gewogen.

Nach dieser Methode wurden drei Versuche ausgeführt, deren Resultate in folgender Tabelle vereinigt sind. Es wurden immer nur kleine Mengen von Rhodanwasserstoff kondensiert, um ein möglichst weißes und frisches Produkt zur Analyse zu bringen. Das Gewicht des Kondensationsgefäßes C_1 mit dem gefüllten Pipettenaufsatz betrug etwa 95 g, in 12 Stunden hatte sich sein Gewicht nur um ca. 0.3 mg verändert. Vor jeder Wägung wurde der Apparat mit einem trockenen Tuch abgewischt.

AgSCN gewogen	HSCN gewogen	HSCN ber. aus AgSCN	Differenz in g
0.1925	0.0681	0.0685	0.0004
0.1019	0.0356	0.0361	0.0005
0.0610	0.0211	0.0217	0.0006

Der Vergleich dieser Tabelle mit der auf S. 79 zeigt, daß die Differenz zwischen dem direkt gewogenen und dem aus der Silberrhodanidmenge berechneten Rhodanwasserstoff merklich kleiner geworden ist. Das beweist, daß die damals beobachteten Differenzen tatsächlich auf einer fehlerhaften Anordnung beruht haben, da sie sonst bei der verbesserten Anordnung hätten wieder auftreten müssen. Im Verein mit der Tatsache, daß das Silbersalz — wie unten beschrieben — die Zusammensetzung des Rhodansilbers besitzt, beweisen die oben mitgeteilten Versuche, daß die Kondensate tatsächlich aus reinem Rhodanwasserstoff bestehen.

Analyse.

Die Analyse des aus festem Rhodanwasserstoff erhaltenen Silbersalzes wurde in folgender Weise ausgeführt: Die trockene

Substanz wurde im Einschmelzrohr mit konzentrierter Salpetersäure 2 Stunden auf 200° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde dann durch Eindampfen von Salpetersäure befreit. Darauf wurde mit Wasser aufgenommen und das Silber mit Salzsäure gefällt und filtriert; beim weiteren Eindampfen mit etwas Salzsäure schied sich noch eine kleine Menge von Chlorsilber ab, die mit der ersten vereinigt wurde. Das Chlorsilber wurde nicht als solches gewogen, sondern nach dem Verbrennen des Filters im Wasserstoffstrom zu Silber reduziert, schließlich noch an der Luft geglüht. Im Filtrat wurde die Schwefelsäure durch tropfenweisen Zusatz kochendheißer $\frac{1}{10}$ -norm. Bariumchloridlösung als Bariumsulfat gefällt.

Stickstoff und Kohlenstoff wurden nach den bekannten Verbrennungsmethoden bestimmt.

0.0982 g	Substanz	gaben	0.1373 g	BaSO ₄
0.0982 g	„	„	0.0638 g	Ag
0.0879 g	„	„	0.0234 g	CO ₂
0.0603 g	„	„	4.8 ccm	Stickstoff (21°, 722 mm)
			= 5.16 mg	Stickstoff.

	C	N	S	Ag
CNSAg Berechnet:	7.23	8.43	19.34	65.00
Gefunden:	7.26	8.65	19.21	64.96

Diese Analyse zeigt, daß das erhaltene Silbersalz die Zusammensetzung von Rhodansilber hat.

E. Eigenschaften von Rhodanwasserstoff.

Im folgenden sind die im Laufe der Arbeit gemachten Einzelbeobachtungen zu einer Charakteristik des Rhodanwasserstoffs zusammengestellt.

1. Gasförmiger Rhodanwasserstoff.

Die reine Rhodanwasserstoffsäure bildet sich am einfachsten beim Zusammenreiben von einem Rhodanid mit Bisulfat. Bei Zimmertemperatur, unter Atmosphären- oder vermindertem Druck ist diese Verbindung ein farbloses, intensiv stechend riechendes Gas mit den charakteristischen Reaktionen einer Säure. Im Vergleich mit Cyanwasserstoff ist seine Giftigkeit minimal; man kann von Rhodanwasserstoff ohne weitere Schädigung als einer vorübergehenden Reizung der Schleimhäute kleine Mengen einatmen; eigentliche Vergiftungserscheinungen haben wir niemals beobachtet.

Das Rhodanwasserstoffgas scheint eine ziemlich beständige Verbindung zu sein; in Glasgefäße eingeschlossen kann innerhalb einiger Stunden keine Veränderung beobachtet werden. Nach ca. 1 Tage jedoch hat sich auf der Innenwand des Gefäßes ein feiner gelber Beschlag gebildet. Beim Arbeiten braucht man sich jedenfalls nicht ängstlich vor langen Glasleitungen zu hüten.

Die gegenteilige Angabe LEVYs:¹ „Der trockene Rhodanwasserstoffdampf ist äußerst zersetzlich, auch im Vakuum“ ist sicher nicht richtig. Bei seiner Versuchsanordnung stand das Rhodanwasserstoffgas in Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure, welche durch ihre Reaktion den Rhodanwasserstoff mit Zersetzungsprodukten verunreinigt. Dieser Umstand hat jedenfalls eine große Zersetzlichkeit des Rhodanwasserstoffs selbst vorgetäuscht.

Die Unbeständigkeit von Rhodanwasserstoffgas gegen konzentrierte Schwefelsäure läßt sich am einfachsten zeigen, indem man z. B. ein Uhrglas mit etwas Schwefelsäure in einen mit Rhodanwasserstoffgas erfüllten Raum, z. B. Exsikkator, auf dessen Boden sich das Rhodanid-Bisulfatgemisch befindet, stellt. Auf der Oberfläche der Säure scheidet sich binnen einigen Minuten eine anfangs weiße, rasch gelblich werdende Masse ab, und unter Entwicklung von Gasblasen ist nach einiger Zeit die ganze Schwefelsäure von einer gelben breiigen Masse erfüllt.

Trockene Säuren oder deren Anhydride, wie Oxalsäure, Bortrioxyd und Borsäure, reines Phosphorpentoxyd verändern innerhalb einiger Stunden auch bei inniger Berührung das Rhodanwasserstoffgas nicht nachweislich. Wasserhaltige oder feuchte Körper, auch neutrale Salze bewirken in Berührung mit Rhodanwasserstoffgas eine langsame Zersetzung, wobei sie sich selbst zuerst meist rosa, dann mehr oder weniger gelb färben. Es scheint sich dabei um eine spezifische Feuchtigkeitwirkung zu handeln. Ein scharf getrocknetes Kaliumbisulfat „Merck“ hielt sich in einer Rhodanwasserstoffgasatmosphäre während einiger Tage fast weiß, während ein nicht vorgetrocknetes Kaliumrhodanid rasch tief gelb wurde.

Vermutlich bildet in solchen Fällen das Rhodanwasserstoffgas mit der den Salzen anhaftenden Feuchtigkeit hoch konzentrierte Lösungen, die nach unseren wie aller früheren Autoren Beobachtungen sehr unbeständig sind.

Rhodanwasserstoffgas verhält sich gegen feuchte Reagenzpapiere

¹ Dissertation, Berlin 1908, S. 19.

wie eine Säure; speziell färbt es Eisenchloridpapier blutrot, und Kaliumjodatstärkepapier blau, bei längerer Einwirkung braun. Diese Blaufärbung ist auch für Schwefeldioxyd charakteristisch, doch werden Verwechslungen damit nicht leicht vorkommen können.

Löslichkeit. Nach unserer Darstellungsmethode können sehr leicht Lösungen von Rhodanwasserstoff in einer Reinheit erhalten werden, wie sie nach den älteren Herstellungsweisen kaum erreicht werden kann. Der gasförmige Rhodanwasserstoff löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Benzol, überhaupt in den üblichen Lösungsmitteln in merkbaren Mengen. Zu genauen Löslichkeitsbestimmungen hatten wir leider keine Zeit mehr zur Verfügung.

In Wasser ist Rhodanwasserstoff sehr leicht löslich; die Haltbarkeit ganz reiner, auch von jeder Mineralsäure freien Lösungen ist nicht unbegrenzt, und nimmt im allgemeinen mit abnehmender Konzentration zu. Frische verdünnte, ca. 5%ige Lösungen vertragen kurzes Kochen; wenigstens kann aus ihnen nachher ein noch völlig rein weißes Silbersalz ausgefällt werden. Beim Eindampfen der wässrigen Lösungen auf dem Wasserbad oder bei gewöhnlicher Temperatur im Exsikkator über P_2O_5 , entstehen bei zunehmender Konzentration gelbe Körper, die zunächst gelöst sind, sich aber schließlich in Kristallen ausscheiden, bevor noch alle Flüssigkeit verdampft ist.

Die beim langsamen Verdunsten im Exsikkator entstandenen Körper sind nicht einheitlich; eine getrocknete Probe davon enthielt 57.54% Schwefel; dieselbe Substanz aus 96% Alkohol umkristallisiert: 62.46% Schwefel. Für $(CNSH)_x$ berechnet sich 54.30%, für Xanthanwasserstoff 64.07%.

2. Fester und flüssiger Rhodanwasserstoff.

Bei starker Abkühlung (-30° bis -40°) läßt sich, wie schon ROSENHEIM-LEVY fanden, Rhodanwasserstoff zu einer weißen kristallinen Masse verdichten. Nach unseren Beobachtungen entsteht die feste Substanz meist unmittelbar aus dem Gase. Manchmal jedoch kondensieren sich an den Wänden des Kondensationsgefäßes zuerst ölige farblose Flüssigkeitstropfen, die wahrscheinlich aus unterkühltem flüssigem Rhodanwasserstoff bestehen und rasch zu fester Masse erstarren. Die Bildung dieser Tropfen hängt wohl kaum mit einem Wassergehalt des kondensierten Gases zusammen, da die Tropfen zu rein weißem Rhodanwasserstoff erstarren können.

Die Farbe des reinsten, unveränderten Rhodanwasserstoffs ist weiß; es kann das zwar noch nicht streng bewiesen werden, aber je sorgfältiger man jede Spur von Wasserdampf bei der Kondensation ausschließt, um so größer ist die Wahrscheinlichkeit, ein ganz weißes Präparat zu bekommen. Andererseits entstehen aus ungenügend getrocknetem Gase immer gelbe Kondensate.

Bei der nicht unterscheidbaren Zusammensetzung weißer und gelbstichiger Präparate kann über die Ursache der Gelbfärbung nichts Sicheres ausgesagt werden; solange das Kondensat sich unter -20° befindet, ist eine Umwandlung weißer Substanz in gelbliche auch bei Berührung mit derselben nicht, oder nur in sehr geringem Maße vorhanden. Wir beobachteten einmal, daß etwas weiße Substanz von einer gelblichen Schicht überlagert wurde, und später beim Lösen in Alkohol wieder zum Vorschein kam.

Bemerkenswert ist, daß sich wiederholt ein ganz weißes Kondensat auf einer Eisschicht im Innern des Kondensationsgefäßes bei -30° niederschlagen konnte; es scheint das im direkten Widerspruch mit der sonst beobachteten Wasserempfindlichkeit des festen oder besser des sich verfestigenden Rhodanwasserstoffs zu stehen. Vielleicht können sich bei der gemeinsamen Kondensierung des Rhodanwasserstoffgases mit Spuren von Wasserdampf hochkonzentrierte und leicht zersetzbare Lösungen bilden, während bei einer Kondensation nacheinander, wegen des sehr geringen Dampfdruckes von Eis bei -30° die Bedingungen dazu nicht mehr gegeben sind.

In einer trockenen Wasserstoffatmosphäre und bei Temperaturen von ca. -15° ist weißer, fester Rhodanwasserstoff eine halbe Stunde lang ganz sicher haltbar; bei absolutem Ausschluß von Außenluft und noch tieferen Temperaturen auch noch länger; immerhin aber ist er ein sehr empfindliches Präparat, das schon durch die kleinsten Feuchtigkeitsspuren mit leichter Gelbfärbung reagiert, was an feuchter Luft natürlich sehr rasch vor sich geht. Die Beobachtungen von ROSENHEIM-LEVY bei langsamen Erwärmen des festen Rhodanwasserstoffs konnten wir im wesentlichen bestätigen. Bringt man das Kondensationsgefäß aus der Kühlung in die Zimmertemperatur, so färbt sich der feste weiße Rhodanwasserstoff zuerst gelb. Das gelb gewordene, noch feste Kondensat, zerfließt aber bald zu einer tief gelben bis orangefarbenen sirupösen Masse. Schließlich tritt, nachdem das Präparat immer dunkelfarbiger und zähflüssiger geworden ist, eine spontane Zersetzung unter Gasentwicklung ein und es hinterbleibt ein fester orangeroter Körper.

Löslichkeit: Fester rein weißer Rhodanwasserstoff ist in Wasser, Alkohol oder Äther leicht löslich, wie schon ROSENHEIM-LEVY fanden; nach unseren Erfahrungen bei den Molekulargewichtsbestimmungen löst er sich auch in Benzol, Nitrobenzol oder Eisessig. Fester gelbstichig weißer Rhodanwasserstoff ist in Wasser zu einer leicht gelb gefärbten Flüssigkeit, ferner in Alkohol oder in Eisessig löslich; beim Behandeln mit Benzol oder Nitrobenzol hinterbleibt ein gelblicher Rückstand, der in Alkohol spielend leicht löslich ist. Die Löslichkeitsverhältnisse der bereits gelb gewordenen, aber noch festen Kondensate sind ähnlich wie bei gelbstichig weißem Rhodanwasserstoff. Die aus gelb gewordenem Kondensat entstandene „tiefgelbe bis orangefarbige sirupöse Masse“ geht beim Versetzen mit Wasser größtenteils in ein gelbes Pulver über, nur ein geringer Rest ist wasserlöslich. Die in Benzol oder Wasser nicht mehr löslichen gelben Produkte sind meist in Alkohol löslich.

3. Verhalten zu Silbernitrat.

Der aus Bisulfat und Rhodanid dargestellte gasförmige Rhodanwasserstoff erzeugt in Silbernitratlösung rein weiße Niederschläge von reinem Silberrhodanid. Dagegen ist es sehr schwierig, aus festem Rhodanwasserstoff das Rhodansilber rein weiß, ohne Spur eines gelblichen Tones zu erhalten. Die frisch dargestellten festen Kondensate von Rhodanwasserstoff, solange noch unter Kühlung befindlich, liefern beim Versetzen mit Silbernitratlösung anscheinend zwar immer rein weißes Rhodansilber; dieses ist jedoch meist schon etwas gelblich getönt, was oft allerdings erst ein Vergleich lehrt mit frisch gefälltem, rein weißem Rhodansilber, das aus gasförmigem Rhodanwasserstoff der gleichen Darstellung leicht erhalten werden kann. Die Farbe des Rhodansilbers ist immer etwas dunkler als die des festen Rhodanwasserstoffs, aus welchem das Silbersalz gefällt wurde. So liefern kaum bemerkbar gelblich gefärbte Rhodanwasserstoffkondensate deutlich gelbstichige Silberniederschläge, so daß man in der Farbe der Silberfällung ein gewisses Kriterium über die Güte des Kondensates hat. Der Silbergehalt aller jener gelblichweißen Silberniederschläge, welche aus frisch dargestelltem und noch nicht erwärmten festem Rhodanwasserstoff erhalten wurden, wich nicht merklich vom Silbergehalt ganz weißen Rhodansilbers ab: wir fanden z. B. 64.97%, 65.02% gegen 65.00% theoretisch.

Die beim Erwärmen des festen Rhodanwasserstoffs entstehenden

gelb bis orange gefärbten Massen geben mit Silbernitrat eigelbe Niederschläge, die sich unter gleichzeitiger Entwicklung eines in sehr kleinen Blasen aufsteigenden Gases rasch verfärben; sie werden zuerst schmutzig-orange, dann dunkelgrün bis schwarz. Beim Trocknen werden die Niederschläge schwarz. Zwei derartige Silberniederschläge wiesen Silbergehalte von 63.86% bzw. 64.64% auf. Es besteht hierin eine auffällige Übereinstimmung mit Resultaten, welche FLEISCHER in seiner Arbeit „Über Dithiocyansäure“ niedergelegt hat:¹ Er beschreibt darin ein aus Kaliumdithiocyanat erhaltenes Silberdithiocyanat, das ebenfalls zuerst gelb ausfiel, dann grün wurde, beim Trocknen über Schwefelsäure dunkelgrün blieb und Silbergehalte von 63.87, 64.24, 64.38% (auf moderne Atomgewichte umgerechnet) aufwies. Nach Angaben von HANTZSCH und WOLVEKAMP² soll die Angabe FLEISCHERS, daß das Silberdithiocyanat beim Trocknen grün werde, für reines Salz nicht zutreffen.

Die aus wässerigen Lösungen von Rhodanwasserstoff abgeschiedenen kristallisierten gelben Massen liefern in Wasser gelöst mit Silbernitrat ebenfalls eigelbe Niederschläge, die sich unter gleichzeitiger Entwicklung eines in sehr kleinen Blasen aufsteigenden Gases rasch in schmutzig-orange, dann dunkelgrün bis schwarz verfärben.

4. Molekulargewichtsbestimmungen von Rhodanwasserstoff.

ROSENHEIM und LEVY haben zuerst Molekulargewichtsbestimmungen von festem Rhodanwasserstoff durch Bestimmung der Siedepunktserhöhung von Äther ausgeführt. Um auch bei niedrigeren Temperaturen (als dem Siedepunkt von Äther) das Molekulargewicht zu bestimmen, führten wir einige Versuche nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung aus.

Als Lösungsmittel dienten Benzol, Nitrobenzol und Eisessig; sämtlich reinste Präparate von C. A. F. Kahlbaum, Berlin. Das frisch dargestellte Kondensat wurde in dem U-Rohr, in welchem es sich niedergeschlagen hatte, mit dem Lösungsmittel versetzt, dann erst wurde das U-Rohr aus der Kältemischung genommen und der Zimmertemperatur ausgesetzt. Die so erhaltene Lösung von noch unbekannter Konzentration wurde auf einer Tarierwage in das Gefriergefäß des BECKMANNSchen Apparates — auf 0.05 g genau —

¹ *Liebigs Ann. d. Chem. u. Pharm.* 179 (1875), 218.

² *Liebigs Ann. d. Chem. u. Pharm.* 331 (1904) 285.

Nummer	Menge der zugesetzten AgNO ₃ -Lsg. in ccm	Menge der verbrauchten CNSNH ₄ - Lsg. in ccm	Gewicht der CNSH-Lösung in g	Gewicht des darin enthal- tenen CNSH	Konstante d. Lösungs- mittels	Beob.Gefrier- punktsernied- rigung in °	Daraus berech. Mol.-Gew.	Molek.Konzentr. des CNSH auf 1000 Mol. des Lösungsmittels	Abgerundete Vielfache des theor. Mol.- Gew. 59
1	20	9.9	19.4; Benzol	0.0146	5150	0.013	298.6	1 : 1000	5
2	80	10.15	22.5; "	0.3974	5150	0.033	117.0	23.2 : 1000	2
3	20	6.3	15.8; "	0.0561	5150	1.287	70.7	4.6 : 1000	1.2
4	60	7.8	23.4; Nitrobenzol	0.2959	6261	0.272	67.2	26 : 1000	1.15
5	20	3.1	24.4; Benzol	0.0929	5150	1.215	65.2	5 : 1000	1.1
6	20	5.5	21.7; "	0.0653	5150	0.206	95.1	4 : 1000	1.6
7	20	9.76	20.4; "	0.0162	5150	0.163	95.0	0.9 : 1000	1.6
8	—	—	24.4; Eisessig	0.0542	3900	0.070	58.4	2.2 : 1000	1.0
9	20	6.92	21.6; Benzol	0.0490	5150	0.042	97.5	3 : 1000	1.6
10	20	3.55	28.25; Nitrobenzol	0.0877	6261	0.196	51.3	6.5 : 1000	0.9
						0.136	85.8		1.4
						0.172	113		2

Bemerkungen:

Zu Nr. 1: Der erste abnorm hohe Wert wurde bei der ersten rasch nach der Lösung erfolgten Bestimmung erhalten. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde ergab eine weitere Bestimmung den zweiten Wert. Die Resultate dieses Versuches sind nicht allzu hoch zu bewerten, da sie nur einmal erschienen und mit einer sehr geringen Substanzmenge erhalten wurden.

Zu Nr. 5: Das weiße Kondensat hatte sich nicht ganz in Benzol gelöst; der Rückstand wurde noch unter dem Benzol gelblich und deshalb abfiltriert.

Zu Nr. 7: Zwischen den beiden Bestimmungen liegt eine Zeitdifferenz von 2 Stunden.

Zu Nr. 8: Diese Bestimmung wurde an einem durch gelindes Erwärmen (Zimmertemperatur) im Kondensationsgefäß gelb gewordenen Präparat vorgenommen. Die Wägung des Rhodanwasserstoffs und der Essigsäure wurde in dem S. 80 beschriebenen Pipettenapparat ausgeführt, dessen Schliffe gegenüber Eisessig dicht sind, wie Wägungsversuche bewiesen. Eisessig mußte verwendet werden, da die gelben Körper in Benzol und Nitrobenzol unlöslich sind, aber von Eisessig spielend gelöst werden.

Zu Nr. 9 und 10: Lösung von gasförmigem, vorher nicht kondensiertem Rhodanwasserstoff.

eingewogen und hierauf ihr Gefrierpunkt bestimmt.¹ Nach der Gefrierpunktsbestimmung wurde die Lösung mit einer abgemessenen Menge einer Silbernitratlösung von bekanntem Gehalte versetzt, einige Tropfen Ferrisulfat zugesetzt und das Flüssigkeitsgemenge gut durchgeschüttelt. Nach Verdünnen mit Wasser wurde der Überschuß der zugesetzten Silberlösung mit einer bekannten Rhodan-ammoniumlösung zurücktitriert. Die Silbernitratlösung enthielt 0.01174 g Ag pro Kubikzentimeter. 1 ccm der Rhodanammoniumlösung war 0.02102 g Ag äquivalent. (20 ccm Silbernitratlösung verbrauchten 11.17 ccm Rhodanammoniumlösung).

Die Tabelle S. 88 enthält die Resultate.

Ohne Berücksichtigung des ersten Versuches ergibt sich als Mittel der übrigen zehn Bestimmungen das $1\frac{1}{2}$ fache des theoretischen Molekulargewichts 59. Aus der Tatsache, daß die gefundenen Molekulargewichte nur einmal den Wert des doppelten Molekulargewichts erreichen, sonst aber immer darunter bleiben, folgt, daß in den untersuchten Lösungen Gemische von Substanzen höherer Molekulargröße mit einer einfach molekularen vorliegen. Manchmal ist von den höher molekularen Verbindungen nur sehr wenig vorhanden. Man kann daher als sehr wahrscheinlich annehmen: Rhodanwasserstoff ist monomolekular, geht aber rasch in Verbindungen von höherem Molekulargewicht über, von deren Molekulargröße zurzeit noch nichts ausgesagt werden kann.

Diese Arbeit wurde im chemischen Laboratorium des mineralogischen Instituts der Universität ausgeführt. Herrn Geheimrat Prof. v. GROTH sei auch an dieser Stelle nochmals der beste Dank für die Überlassung von Institutsmitteln zu dieser Arbeit ausgesprochen.

¹ OSTWALD-LUTHER, Physiko-Chemische Messungen, 1902, 2. Aufl., S. 300.

München, Mineralogisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Mai 1912.

Schwefeltrioxyd, Sulfurylchlorid, Sulfuryloxychlorid und Chromylchlorid als ebullioskopische Lösungsmittel.

Von

ERNST BECKMANN.

1. Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie.¹

Mit 3 Figuren im Text.

Vor einigen Jahren² habe ich meinen gewöhnlichen Siedeapparat für direktes Heizen mit Gas auf seine Brauchbarkeit bei höheren Temperaturen durch ebullioskopische Versuche in konzentrierter Schwefelsäure geprüft. Dabei hat sich gezeigt, daß der Apparat bis 338°, dem Siedepunkt der Schwefelsäure, tadellos funktioniert. Die erhaltenen Molekulargewichte erschienen mir aber der Kontrolle in anderen Lösungsmitteln bedürftig.

Die Schwefelsäure besitzt anomale Dampfdichte wegen ihrer Neigung nach der Gleichung $\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$ zu zerfallen. Zwar glaube ich, durch eine Untersuchung der aliphatischen Säuren gezeigt zu haben,³ daß anomale Dampfdichte die Verwendung als ebullioskopisches Lösungsmittel nicht ohne weiteres ausschließt: sobald aber der gelöste Körper eine Verschiebung des Gleichgewichtes der, bei der Dissoziation in Betracht kommenden Stoffe bewirkt, wird dies zu Abweichungen führen müssen. Bekanntlich geht aus Schwefelsäure, welche in der Zusammensetzung der Formel H_2SO_4 entspricht, beim Erhitzen etwas Schwefeltrioxyd fort, und es destilliert darauf eine Säure mit 1.5% Wassergehalt konstant über. Sobald aber feste Stoffe beim Sieden eingetragen werden, kann dies sehr wohl das Gleichgewicht zwischen H_2SO_4 , SO_3 und H_2O stören und zu Entmischung von Säure und Dampf führen, die nicht ohne Einfluß auf die Siedetemperatur bleiben dürfte.

Aus diesem Grunde erschien es wünschenswert, die früheren Versuche unter Anwendung einheitlicher Lösungsmittel zu wiederholen. Mit Rücksicht auf die untersuchten schwer flüchtigen Säure-

¹ Nach gemeinsam mit K. HARING in Leipzig ausgeführten Versuchen.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 53 (1905), 129.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* 57 (1906), 129.

anhydride, wie Arsentrioxyd, Molybdäntrioxyd, Wolframtrioxyd schien sich Schwefeltrioxyd zu empfehlen. Die Versuche mit denselben boten noch den Reiz eines Kampfes gegen besondere experimentelle Schwierigkeiten.

I. Versuche mit Schwefeltrioxyd als Lösungsmittel:

Darstellung des Schwefeltrioxyds.

Als Ausgangsmaterial diente die im Handel befindliche Schwefelsäure mit 80% Anhydridgehalt. Das bei gewöhnlicher Temperatur feste Präparat wird in seinem fest verschlossenen Original-Blechgefäß auf etwa 60° erhitzt und nach erfolgter Verflüssigung des Inhalts in den von HEMPEL und BÖTTCHER¹ beschriebenen Destillierapparat übergefüllt. Nach Fig. 1 besteht er aus einer Retorte von 500 ccm Inhalt mit einem Glasstöpselverschluß und der angeschliffenen Vorlage mit Schwefelsäureröhrchen zur Abhaltung von Luftfeuchtigkeit.

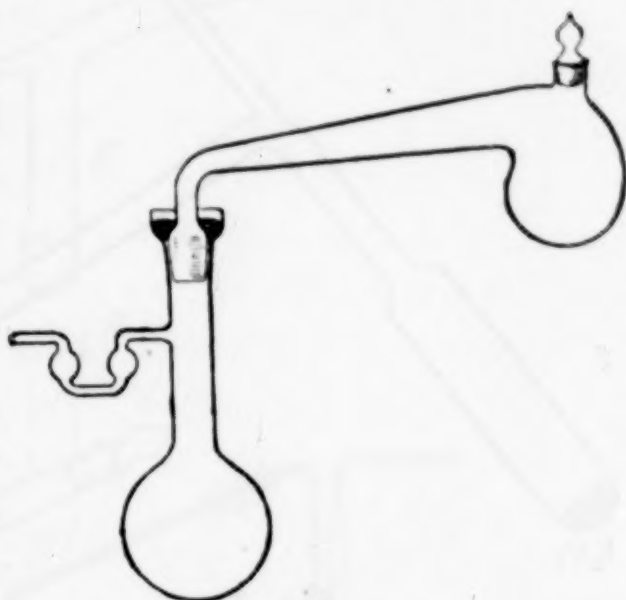


Fig. 1.

Vorrichtung zum Abdestillieren des Schwefeltrioxyds aus rauchender Schwefelsäure.

Auch nach sorgfältigem Trocknen der Apparate wurde das zunächst flüssige Destillat fest und konnte

erst nach erneutem Erwärmen nur teilweise wieder verflüssigt werden. Bekanntlich genügen Spuren von Feuchtigkeit dazu, die bei +17.7° schmelzende Modifikation des Schwefeltrioxyds in die bei +40° schmelzende überzuführen.

In der Folge wurde das abdestillierte Schwefeltrioxyd alsbald in das beiderseits geschlossene Knierohr (Fig. 2) übergefüllt. Durch einen Einfülltubus gelangte das Präparat in den erweiterten Teil, welcher zuvor mit etwas Phosphorpentoxyd beschickt war, worauf der Einfülltubus zugeschmolzen wurde. Auch in diesen Röhren fand nach 10—12 Stunden ein Erstarren des Inhaltes statt. Erwärmte man das Präparat im Wasserbad, so schmolz ein Teil bei 20—25° und begann bei 60° zu sieden. Um alles Hydrat, welches den

¹ Über Dissoziationstemperaturen der Kohlensäure und des Schwefelsäureanhydrids. Dissertation, Dresden 1900, B. G. Teubner.

Übergang in die hochschmelzende, bei gewöhnlicher Temperatur feste Modifikation herbeiführt, zu entfernen, wurde das Präparat im Wasserbade 6—8 Stunden auf 90—95° erhitzt, und dabei der leere Schenkel nach oben gedreht, so daß er als Rückflußkühler wirken konnte. Beim Abwärtskehren des leeren Schenkels destillierte bei Luftkühlung das Schwefeltrioxyd in diesen über. Das unter Atmosphärendruck bei 46° siedende Schwefeltrioxyd siedet in dem geschlossenen Rohr natürlich bei erhöhter Temperatur.

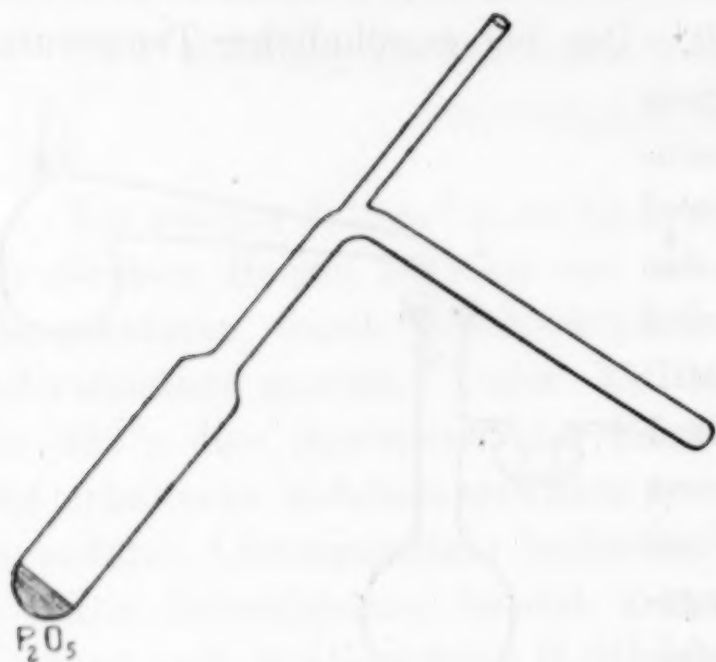


Fig. 2.

Knierohr zum Aufbewahren von Schwefeltrioxyd.

Das so erhaltene Präparat blieb bei Zimmertemperatur dauernd flüssig, wenn das Rohr nicht geöffnet wurde; unterhalb +17.7° fand ein Erstarren zu einer großkristallinen Masse statt, die beim Erwärmen über diese Temperatur wieder schmolz. Nach dem Öffnen und Wiederschmelzen des Knierohres bildete sich nach kurzer Zeit die hochschmelzende asbestartige Modifikation. Später hat sich gezeigt, daß durch eine geringe Verunreinigung

mit Wasser eine Erstarrung der Präparate zur asbestartigen Modifikation nicht eintritt, wenn ein Erkalten unter +27° vermieden wird.

Unter Anwendung der im Handel vorkommenden kleinen Glasbomben mit 100 g asbestartigem Schwefeltrioxyd wurde zur Darstellung größerer Mengen des flüssigen Präparates in folgender Weise verfahren. Erhitzen der Glasbombe im Sandbade auf ca. 150° verflüssigte das Schwefeltrioxyd vollständig. Vor Schädigung durch Explosion schützte man sich durch einen übergestülpten Eisentopf. Nach Abkühlen auf ca. 30° wird die Spitze abgesprengt, das Präparat in Knierohre übergefüllt und nun in der angegebenen Weise über Phosphorpentoxyd erhitzt und destilliert. Die Destillate vereinigt man in einem starkwandigen Kugelkolben mit langem Ansatzrohr, der nach Zuschmelzen dauernd in Wasser von +30 bis +50° gestellt wird. Vor der Anwendung zu Siedeversuchen wurde nochmals über Phosphorpentoxyd aus dem Knierohr destilliert.

Lösungsversuche.

Zur Anstellung der Lösungsversuche diente der in Fig. 3 wiedergegebene Apparat. Das Siederohr *S* paßte mit seinem Schliff auch an das Knierohr *K*, in welches das Schwefeltrioxyd eingefüllt war. Durch Destillieren konnten von *K* aus beliebige Anteile in das vorher mit der zu lösenden Substanz beschickte und an *K* ange-

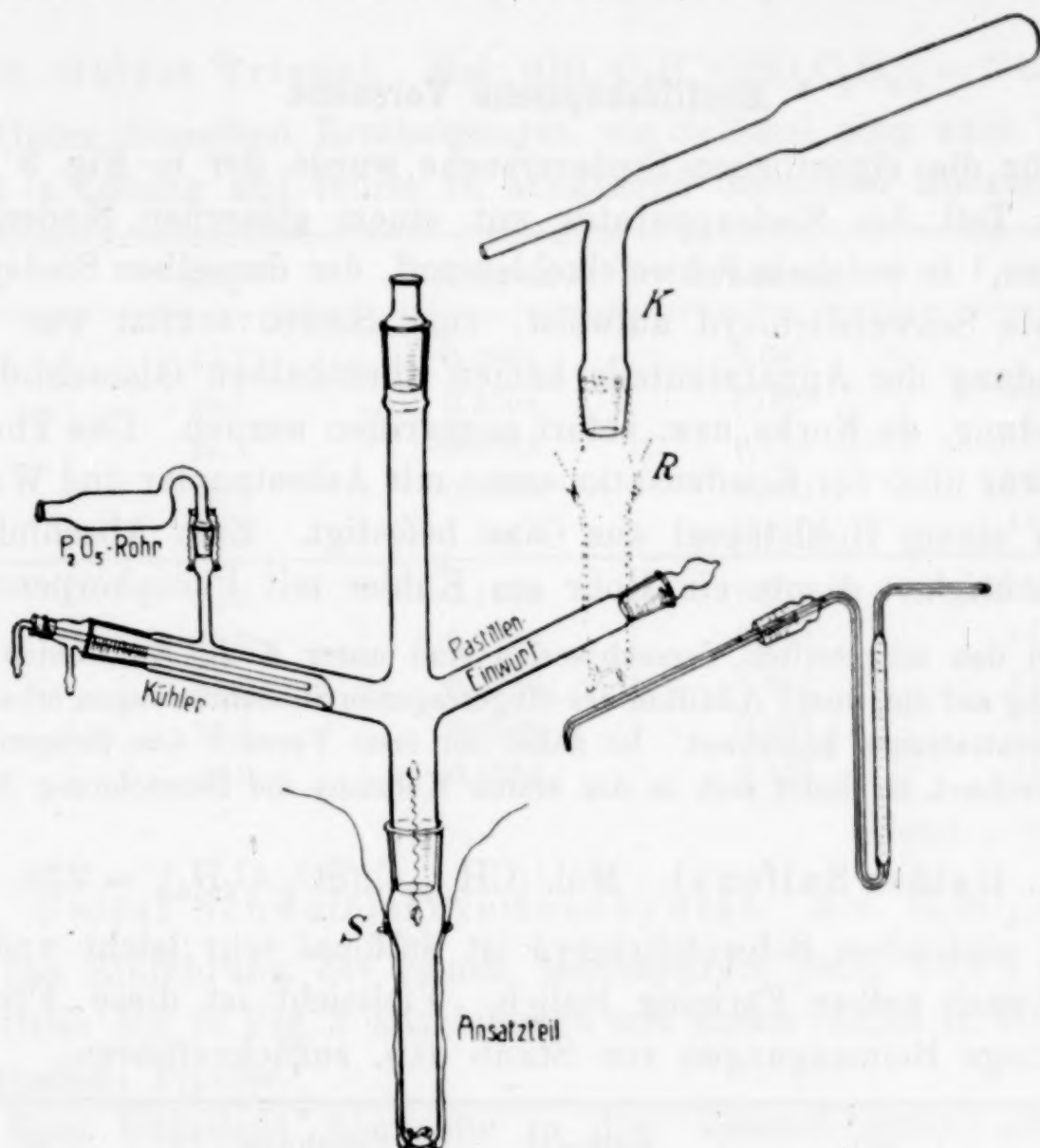


Fig. 3.

Siedeapparat für Schwefeltrioxyd.

schlossene Rohr *S* übergeführt werden. Nach Überführen von *S* an das Dreigabelstück des Siedeapparates wurde mittels Gleichstrom und Platinspirale elektrisch geheizt und auf Löslichkeit geprüft.

Während dieses Lösungsversuches war ein mit Substanzpastille beschicktes zweites Siederohr mit *K* verbunden und nun wurde in dieses hineindestilliert. Während des Eindestillierens und des Lösungsversuches preßten starke Federn das Siederohr gegen seinen Schliff. Von organischen Substanzen vertragen nur wenige die Ein-

wirkung von Schwefeltrioxyd, die meisten färben sich dunkel bis schwarz unter Verkohlung. Von den erwähnten Anhydriden war Arsenigsäureanhydrid nur schwer und träge löslich; Molybdänsäureanhydrid und Wolframsäureanhydrid, die beim Kochen mit hydratischer Schwefelsäure in Lösung gegangen waren, erwiesen sich als unlöslich in Trioxyd. Das Verhalten der weiteren Substanzen ist bei den folgenden Bestimmungen mitgeteilt.

Ebullioskopische Versuche.

Für die eigentlichen Siedeversuche wurde der in Fig. 3 abgebildete Teil des Siedeapparates mit einem gläsernen Siedemantel umgeben,¹ in welchem Schwefelkohlenstoff, der denselben Siedepunkt (46°) wie Schwefeltrioxyd aufweist, zum Sieden erhitzt war. Zur Verbindung der Apparatenteile kamen allenthalben Glasschliffe zur Anwendung, da Korke usw. sofort angegriffen werden. Das Thermometer war über der Kondensationszone mit Asbestpapier und Wasserglas in einem Hohlstöpsel aus Glas befestigt. Zum Abschluß von Luftfeuchtigkeit diente ein Rohr am Kühler mit Phosphorpentoxyd.

Bei den mitgeteilten Versuchsserien sind unter *K* die Konstanten unter Beziehung auf die, durch Addition der eingetragenen Substanzmengen erhaltenen Endkonzentrationen berechnet. Ist dabei der erste Versuch den übrigen nicht hinzugerechnet, so findet sich in der ersten Kolumne die Bezeichnung Nr. 0.

1. Gelöst Sulfonal. Mol. $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 = 228$.

In siedendem Schwefeltrioxyd ist Sulfonal sehr leicht und mit nur schwach gelber Färbung löslich. Vielleicht ist diese Färbung auf geringe Beimengungen von Staub usw. zurückzuführen.

Nr.	SO ₃	Sulfonal	Erhöhung	K
1	20.7	0.1742	0.055	14.9
2	20.7	0.3860	0.100	12.2
3	20.7	0.7046	0.200	13.4
4	20.7	1.1434	0.360	14.9
1	32.7	0.2716	0.043	11.8
2	32.7	0.5900	0.098	12.4
3	32.7	0.9404	0.178	14.1
4	32.7	1.3334	0.273	15.3
				Mittel: 13.6

¹ Vgl. Zeitschr. phys. Chem. 63 (1909), 187.

Als nach Beendigung der ersten Versuchsserie der Inhalt des Siederohres in konzentrierte Schwefelsäure eingetragen wurde, entstand ein an Senföl erinnernder Geruch, indessen schied sich die Hauptmenge des Sulfonals nach zweitägigem Stehen unverändert in gut ausgebildeten Kristallen ab. Zur Identifizierung dienten der Schmelzpunkt und der merkaptanähnliche Geruch beim Glühen mit Kohle.

2. Gelöst Trional. Mol. $(\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 = 242$.

Unter denselben Erscheinungen wie Sulfonal ging auch Trional leicht in Lösung und führte zu annähernd denselben Konstanten.

Nr.	SO_3	Trional	Erhöhung	K
0	25.7	0.2088	0.045	—
1	25.7	0.2304	0.055	14.9
2	25.7	0.4904	0.110	13.9
3	25.7	0.7930	0.185	14.5
4	25.7	1.1574	0.280	15.1
0	38.0	0.1770	0.020	—
1	38.0	0.1786	0.022	11.3
2	38.0	0.3930	0.052	12.2
3	38.0	0.6868	0.097	13.0
4	38.0	0.9898	0.123	11.4

Mittel: 13.3

3. Gelöst Schwefelsäuremonohydrat. Mol. $\text{H}_2\text{SO}_4 = 98$.

Die Einführung des reinen Monohydrats (Smp. 10.4°) geschah vermittlels der in Fig. 3 abgebildeten mit einem Schliff in den Tubus eingepaßten Pipette.

Eine Übersicht über die in drei Versuchsserien erhaltenen Werte ist in folgender Tabelle zusammengestellt.

(S. Tabelle, S. 96.)

Die Werte bei der größten Verdünnung liegen in der Nähe der normalen Konstanten 11.91 statt 13. Mit der Zunahme der Konzentration sehen wir die Konstante bis etwa zur Hälfte der normalen herabgehen. Dies würde darauf deuten, daß die in verdünnter Lösung zum größten Teil undissoziiert vorhandenen einfachen Moleküle mit steigender Konzentration eine Assoziation zu Doppelmolekülen erfahren. Ein geringes Wiederansteigen der Konstanten bei Konzentrationen von etwa 20 % dürfte auf sekundäre Erscheinungen oder auf Versuchsfehler zurückzuführen sein.

Nr.	% H ₂ SO ₄	Erhöhung	Konstanten		
			Serie I	Serie II	Serie III
1	0.65	0.095	14.43		
2	1.13	0.137		11.9	
3	1.26	0.165	12.8		
4	1.85	0.225	11.9		
5	2.05	0.230		11.0	
6	2.44	0.275	11.0		
7	2.76	0.313		9.57	11.1
8	3.02	0.325	10.5		
9	3.42	0.330			
10	4.20	0.395	9.22		
11	5.13	0.434		8.29	
12	5.53	0.490			8.68
13	5.67	0.487	8.42		
14	6.84	0.535		7.67	
15	7.13	0.575	7.90		
16	8.29	0.645			7.62
17	8.60	0.636	7.25		
18	10.25	0.740		7.08	
19	11.06	0.825			7.31
20	13.33	0.975		7.17	
21	13.82	1.043			7.40
22	16.59	1.320			7.80
23	16.75	1.200		7.07	
24	19.35	1.685			8.53
25	22.12	2.080			9.22

Lösungsversuche.

a) Sulfobenzid, (C₆H₅)₂SO₂.

Bei Vorversuchen schien es, als ob Sulfobenzid ein leicht und unverändert löslicher Körper sei. Da aber beim Siedeversuch keine Erhöhung auftrat, mußte daran gezweifelt werden, daß Substanz in Lösung gehe. Tatsächlich ließen sich in dem am anderen Tage erstarrten Schwefeltrioxyd von weißer Farbe braune Streifen ungelöster Substanz erkennen.

b) Diäthylsulfon, (C₂H₅)₂SO₂.

Auch diese dem Sulfobenzid korrespondierende aliphatische Substanz brachte nur eine kleine vorübergehende Erhöhung hervor, und nach Aufhören des Siedens sammelte sich auf der Oberfläche des Schwefeltrioxyds eine braune ölige Schicht als Zeichen der Unlöslichkeit.

c) Saccharin, $C_6H_4SO_2CONH$.

Das Nichteintreten einer Siedepunktserhöhung deutet auch hier darauf, daß ein Zergehen der Pastillen keine eigentliche Lösung bedeutet. Nach dem Aufhören des Siedens sammelte sich am Boden eine unlösliche ölige Schicht.

d) Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2$.

Beim Anthrachinon deutet eine anfänglich beobachtete Erhöhung, die nach einigem Sieden sich vermindert und in eine Depression übergeht, auf Lösung und bald folgende Zersetzung. Die Auflösung erfolgte unter Auftreten dunkelroter Färbung und späterer Abscheidung ölig, an der Glaswand haftender Tropfen.

e) Anthracen, $C_{14}H_{10}$ und Kampfer, $C_{10}H_{16}O$.

Bei Anthracen wie auch Kampfer trat alsbald Verkohlung ein.

f) Arsentrioxyd.

Wie schon oben bemerkt, löst sich Arsentrioxyd nur langsam und in geringem Maße. Die zwischen 0.027—0.063 liegenden Erhöhungen deuten zwar auf eine teilweise Aufspaltung des Moleküls, indessen können die Abweichungen vom normalen Wert auch auf Versuchsfehlern, Druckänderungen usw. beruhen.

g) Arsentrisulfid.

Anscheinend verhält sich Arsentrisulfid gegen Schwefeltrioxyd ganz indifferent. Eine Erhöhung war nicht zu beobachten.

h) Phosphorpentoxyd.

Auch bei Einwurf von Phosphorpentoxyd trat keine Erhöhung ein. Eine Einwirkung verriet sich aber daran, daß an der Wandung sich eine weißgelbe Masse absetzte, die nach WEBER¹ als eine Verbindung von SO_3 mit P_2O_5 angesehen werden darf. Dieselbe ist nicht flüchtig und spaltet sich bereits wieder bei 35°. Sie kann demnach das Rektifizieren von Schwefeltrioxyd über Phosphorpentoxyd nicht beeinträchtigen.

i) Chromtrioxyd.

Durch Chromtrioxyd wird Schwefeltrioxyd nur schwach gelb gefärbt, ohne daß sich eine bemerkenswerte Lösung durch Temperaturerhöhung kundgibt.

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 20 (1887), 86.

k) Aluminiumchlorid und Selentetrachlorid.

Aluminiumchlorid wird durch Schwefeltrioxyd unter Bildung eines flockigen weißgrauen Niederschlages zersetzt. Die zunächst eintretende Siedepunktserhöhung geht später auf etwa ein Drittel des Wertes zurück. Wahrscheinlich kommt es zur Bildung von Aluminiumoxyd und Sulfurylchlorid.

Selentetrachlorid erwies sich als indifferent und unlöslich.

l) Bromnatrium und metallisches Natrium.

Bromnatrium löste sich rasch unter Zersetzung mit heftiger Bromentwicklung. Natrium überzieht sich in Schwefeltrioxyd mit einer weißen Kruste und bleibt dann auch bei stundenlangem Sieden unverändert.

Wie sich aus diesen Versuchen ergibt, sind nur recht wenig Substanzen zu ebullioskopischen Bestimmungen in Schwefeltrioxyd geeignet.

Die gefundene Konstante, $K = 13.4$, bietet aber noch von einem anderen Gesichtspunkt Interesse. Berechnet man nämlich dieselbe auf Grundlage der Regel von TROUTON nach der Formel $0.00096 T.M.$, so wird etwa der doppelte Wert, $K = 24.5$, erhalten, obgleich Anhydride solche Abweichungen sonst nicht geben.

Tatsächlich haben einige mit Sulfanilsäure ausgeführte ebullioskopische Versuche, die allerdings wegen geringer und langsamer Löslichkeit der Substanz weniger zuverlässig erscheinen, höhere Werte ergeben.

Gelöste Sulfanilsäure, Mol. $C_6H_5(1)NH_2(4)SO_3H = 173$.

Nr.	SO ₃	Sulfanilsäure	Erhöhung	K
0	22.7	0.1305	0.069	—
1	22.7	0.1244	0.076	24.0
2	22.7	0.2854	0.193	26.5

Andererseits bestätigen Bestimmungen der Dampfdruckkurve des Schwefeltrioxyds von KNIETSCH¹ und mir selbst die ebullioskopisch bestimmten, niedrigeren Werte von K .²

Diesen Widersprüchen werde ich mit neuen Versuchen nachgehen.

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 34 (1901), 4112.

² Aus dem Werte dp/dt ergibt sich K nach der später an anderer Stelle zu erläuternden Formel $K = \frac{Mp}{100 \cdot dp/dt}$, worin M = Mol.-Gewicht des Lösungsmittels im Dampfzustand ist.

II. Versuche mit Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2 , als Lösungsmittel.

Von dem KAHLBAUMSchen Sulfurylchlorid wurde der bei 69.5 bis 70° siedende Anteil verwendet. Leider erwiesen sich Arsen-trioxyd, Bortrioxyd, Wolframtrioxyd, Antimontrioxyd und -pentoxyd, sowie Chromtrioxyd als unlöslich. Zur Bestimmung der Konstanten wurden Sulfonal, Trional und Kampfer verwendet.

Zu den ebullioskopischen Versuchen diene derselbe Apparat wie bei Schwefeltrioxyd.

1. Gelöst Sulfonal. Mol. $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2 = 228$.

Die Lösung erfolgt leicht und ohne Färbung.

Nr.	SO_2Cl_2	Sulfonal	Erhöhung	K
0	30.8	0.1900	0.158	—
1	30.8	0.2244	0.137	42.8
2	30.8	0.4260	0.277	45.8
3	30.8	0.6402	0.417	45.7
4	30.8	0.8064	0.527	45.9
0	32.3	0.2564	0.160	—
1	32.3	0.3914	0.245	46.2
2	32.3	0.8184	0.505	45.5
3	32.3	1.2890	0.775	44.3
4	32.3	1.8008	1.070	43.7

Mittel: 45.0

2. Gelöst Trional. Mol. $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{C}(\text{SO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2 = 242$.

Auch Trional ist leicht und farblos löslich.

Nr.	SO_2Cl_2	Trional	Erhöhung	K
0	30.8	0.1180	0.070	—
1	30.8	0.3180	0.213	50.0
2	30.8	0.6212	0.417	50.0
3	30.8	0.9592	0.620	48.2
4	30.8	1.4252	0.915	47.8

Mittel: 49.0

3. Gelöst Kampfer. Mol. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O} = 152$.

Die Lösung erfolgt wieder leicht und farblos.

Nr.	SO_2Cl_2	Kampfer	Erhöhung	K
0	38.7	0.1810	0.155	—
1	38.7	0.2230	0.165	43.5
2	38.7	0.4562	0.335	43.4
3	38.7	0.6868	0.495	42.5
4	38.7	1.0898	0.805	43.4
5	38.7	1.4808	1.095	43.5

Mittel: 43.3

Die mitgeteilten Versuchsserien ergeben die Konstante $K = 45$.

Aus der Verdampfungswärme 52.4 (OGIER¹) berechnet sich nach der Formel von VAN'T HOFF-BECKMANN-ARRHENIUS $\frac{0.02 \cdot T^2}{W}$ (T absolute Temperatur, W g Verdampfungswärme) $K = 44.9$. Die Verdampfungswärme 49.5 (TRAUTZ²) ergibt $K = 47.5$.

Nach der Formel von TROUTON $K = M \cdot T \cdot 0.00096$ ($M = \text{Mol.-Gew.}$) ergibt sich $K = 45.4$.

Die verschiedenen Werte bestätigen sich also gegenseitig.

4. Gelöst Aluminiumchlorid. Mol. $\text{AlCl}_3 = 133.5$.

Das verwendete Aluminiumchlorid war nach GATTERMANN durch Leiten von Chlorwasserstoff über Aluminium frisch dargestellt.

Nr.	SO_2Cl_2	Al_2Cl_6	Erhöhung	K
0	41.5	0.2660	0.070	—
1	41.5	0.3556	0.220	34.3
2	41.5	0.7941	0.470	32.9
3	41.5	1.5121	0.890	32.6

Da die gefundene Konstante etwa nur $\frac{2}{3}$ des normalen Wertes erreicht, läßt sich daraus auf eine teilweise Assoziation zum Molekül Al_2Cl_6 schließen.

5. Lösungsversuche von Eisenchlorid und Chromtrioxyd.

Frisch sublimiertes Eisenchlorid färbte siedendes Sulfurylchlorid nur schwach grüngelb, auch das Nichtauftreten einer Erhöhung spricht für geringe Löslichkeit.

Chromtrioxyd rief ebenfalls nur schwache Grüngelbfärbung hervor und konnte nicht in genügender Menge in Lösung gebracht werden.

III. Versuche mit Sulfuryloxychlorid, $\text{SO}_2\text{OH.Cl}$, als Lösungsmittel.

Die große Neigung dieses Präparates, Salzsäure abzuspalten, macht dasselbe zu ebullioskopischen Versuchen ungeeignet. Da seine Siedetemperatur ziemlich hoch, bei $157\text{--}159^\circ$, liegt, wurde versucht, durch Evakuieren und Destillieren über einer Platinheizspirale ein konstant siedendes Präparat zu erhalten; aber auch

¹ *Compt. rend.* **94** (1882), 83.

² *Z. f. Elektrochem.* **14** (1908), 277.

unter diesen Umständen ließ sich ein Abspalten von Salzsäure nicht genügend vermeiden.

IV. Versuche mit Chromylchlorid, CrO_2Cl_2 , als Lösungsmittel.

Chromylchlorid (Sp. 118°) wurde in Betracht gezogen für die Bestimmung des Molekulargewichtes von Chromtrioxyd. Tatsächlich erwies sich dasselbe darin als genügend löslich. Andere Stoffe, die ohne Veränderung sich gelöst hätten, wurden nicht aufgefunden. Unter anderen erwiesen sich Chromochlorid, Ferrichlorid, Mercurichlorid, sowie auch Sulfonal und Anthrachinon darin als unlöslich.

Zu den Bestimmungen wurde wieder der bei Schwefeltrioxyd beschriebene Apparat benutzt.

Gelöst Chromtrioxyd. Mol. $\text{CrO}_3 = 100$.

Nr.	CrO_2Cl_2	CrO_3	Erhöhung	K
0	51.5	0.2330	0.235	—
1	51.5	0.4364	0.455	53.7
2	51.5	0.7604	0.820	55.4
3	51.5	1.1230	1.215	55.7
0	69.0	0.2988	0.250	—
1	69.0	0.4552	0.360	54.5
2	69.0	0.8914	0.710	55.0
3	69.0	1.4076	1.090	53.4
4	69.0	1.7060	1.410	57.1

Mittel: 55.0

Nach den vorstehenden Bestimmungen kann die Konstante für Chromylchlorid $K = 55$ angenommen werden unter der Voraussetzung, daß Chromtrioxyd sich mit dem Mol. CrO_3 gelöst hat. Dieser Wert findet Bestätigung nach der TROUTONschen Formel, nach welcher sich $K = 58.2$ berechnet.

Unter Zugrundelegung der Konstanten $K = 55$ ergibt sich die g Verdampfungswärme = 55.6.

Zusammenfassung.

Schwefeltrioxyd ist ein ebullioskopisches Lösungsmittel von nur beschränkter Anwendbarkeit.

Von organischen Substanzen waren nur Sulfonal und Trional zur Bestimmung der Konstanten verwendbar. Bei Sulfanilsäure fand Aufspaltung statt, andere organische Substanzen lösten sich entweder nicht oder unter starker Zersetzung.

Arsentrioxyd, Arsentrisulfid, Phosphorpentoxyd, Chromtrioxyd, Aluminiumchlorid, Selentetrachlorid, Bromnatrium und metallisches Natrium erwiesen sich als ungenügend oder gar nicht löslich.

Schwefelsäuremonohydrat gab Werte, die dem einfachen bis doppelten Molekül entsprechen.

In Sulfurylchlorid gaben Sulfonal, Trional, Kampfer die normale Konstante. Aluminiumchlorid zeigte beginnende Assoziation zum Molekül Al_2Cl_6 , während Eisenchlorid und Chromtrioxyd sich nicht lösten.

Sulfuryloxychlorid erwies sich wegen seiner Neigung, Salzsäure abzuspalten, sowohl unter gewöhnlichem, wie vermindertem Druck als ein ungeeignetes Lösungsmittel für ebullioskopische Versuche.

In Chromylchlorid löste sich nur Chromtrioxyd unverändert, und zwar mit dem Molekül CrO_3 .

Die gefundenen Konstanten mögen in einer Tabelle vereinigt werden.

Lösungsmittel	Sdp.	Konstante		
		aus Siedeversuchen	aus Verdampfungswärmen nach Arrhenius-Beckmann	nach Trouton
1. Schwefeltrioxyd, SO_3	46	13.4 bzw. 25.7	—	24.5
2. Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2	69.5	45.5	46.7	44.4
3. Chromylchlorid, CrO_2Cl_2	118	55.0	—	58.2

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, 5. Juni 1912.

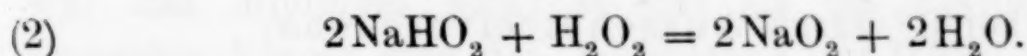
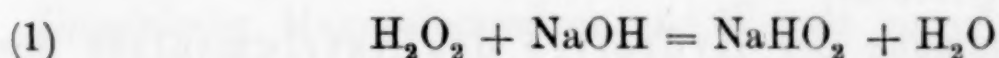
Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juni 1912.

Die Affinitätskonstante des Hydroperoxyds.

Von

R. A. JOYNER.

Die seit langem bekannte Eigenschaft des Hydroperoxyds, als Säure zu wirken, wurde zuerst sicher durch H. T. CALVERT¹ in quantitativen Versuchen auf Veranlassung von G. BREDIG festgelegt. Er fand durch Versuche mit Hilfe des Verteilungssatzes, daß Hydroperoxyd in wässerigen Lösungen von Natriumhydroxyd chemisch gebunden wird, und schloß aus seinen Messungen, daß $1\frac{1}{2}$ Molekül Hydroperoxyd mit 1 Molekül Natriumhydroxyd sich verbinden, wenn das Hydroperoxyd im Überschuß vorhanden ist. Es ergab sich, daß durch Zugabe von Hydroperoxyd die elektrische Leitfähigkeit der Alkalien in wässriger Lösung vermindert wird, indem ihre molekulare Leitfähigkeit bei großem Überschuß des zugesetzten Hydroperoxyds einem unteren Grenzwerte zustrebt. Hieraus und aus anderen Versuchen schloß er, daß Hydroperoxyd mit starken Basen Salze von der Formel MeHO_2 bildet, welche in Lösung stark hydrolysiert sind, aber daß die Hydrolyse durch Zugabe von mehr Hydroperoxyd zurückgetrieben werden kann, bis sogar Bildung eines Pyrosalzes von der Formel MeO_2 eintritt.



Da das Verhalten des Hydroperoxyds oft enorme Unterschiede aufweist, je nach der Konzentration der gleichzeitig anwesenden H^+ -Ionen, wie z. B. die außerordentlich verschiedenen Reaktionen in saurer und alkalischer Lösung beweisen, besonders auch die katalytischen Reaktionen, war es ein dringendes Bedürfnis, einmal die Affinitätskonstante des Hydroperoxyds genauer festzustellen, über die wir bisher kaum qualitativ genügend unterrichtet sind. Schon W. SPRING² gibt an, daß man durch einen Überschuß

¹ H. T. CALVERT, *Zeitschr. phys. Chem.* **38** (1901), 513.

² W. SPRING, *Bull. d. l'Acad. roy. de Belgique* **30** [3] (1895), 47.

Arsentrioxyd, Arsentrisulfid, Phosphorpentoxyd, Chromtrioxyd, Aluminiumchlorid, Selentetrachlorid, Bromnatrium und metallisches Natrium erwiesen sich als ungenügend oder gar nicht löslich.

Schwefelsäuremonohydrat gab Werte, die dem einfachen bis doppelten Molekül entsprechen.

In Sulfurylchlorid gaben Sulfonal, Trional, Kampfer die normale Konstante. Aluminiumchlorid zeigte beginnende Assoziation zum Molekül Al_2Cl_6 , während Eisenchlorid und Chromtrioxyd sich nicht lösten.

Sulfuryloxychlorid erwies sich wegen seiner Neigung, Salzsäure abzuspalten, sowohl unter gewöhnlichem, wie vermindertem Druck als ein ungeeignetes Lösungsmittel für ebullioskopische Versuche.

In Chromylchlorid löste sich nur Chromtrioxyd unverändert, und zwar mit dem Molekül CrO_3 .

Die gefundenen Konstanten mögen in einer Tabelle vereinigt werden.

Lösungsmittel	Sdp.	Konstante		
		aus Siedeversuchen	aus Verdampfungswärmen nach ARRHENIUS-BECKMANN	nach TROUTON
1. Schwefeltrioxyd, SO_3	46	13.4 bzw. 25.7	—	24.5
2. Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2	69.5	45.5	46.7	44.4
3. Chromylchlorid, CrO_2Cl_2	118	55.0	—	58.2

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, 5. Juni 1912.

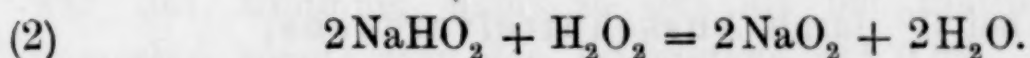
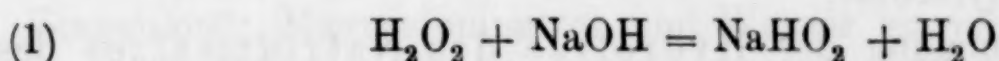
Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juni 1912.

Die Affinitätskonstante des Hydroperoxyds.

Von

R. A. JOYNER.

Die seit langem bekannte Eigenschaft des Hydroperoxyds, als Säure zu wirken, wurde zuerst sicher durch H. T. CALVERT¹ in quantitativen Versuchen auf Veranlassung von G. BREDIG festgelegt. Er fand durch Versuche mit Hilfe des Verteilungssatzes, daß Hydroperoxyd in wässrigen Lösungen von Natriumhydroxyd chemisch gebunden wird, und schloß aus seinen Messungen, daß $1\frac{1}{2}$ Molekül Hydroperoxyd mit 1 Molekül Natriumhydroxyd sich verbinden, wenn das Hydroperoxyd im Überschuß vorhanden ist. Es ergab sich, daß durch Zugabe von Hydroperoxyd die elektrische Leitfähigkeit der Alkalien in wässriger Lösung vermindert wird, indem ihre molekulare Leitfähigkeit bei großem Überschuß des zugesetzten Hydroperoxyds einem unteren Grenzwerte zustrebt. Hieraus und aus anderen Versuchen schloß er, daß Hydroperoxyd mit starken Basen Salze von der Formel MeHO_2 bildet, welche in Lösung stark hydrolysiert sind, aber daß die Hydrolyse durch Zugabe von mehr Hydroperoxyd zurückgetrieben werden kann, bis sogar Bildung eines Pyrosalzes von der Formel MeO_2 eintritt.



Da das Verhalten des Hydroperoxyds oft enorme Unterschiede aufweist, je nach der Konzentration der gleichzeitig anwesenden H^+ -Ionen, wie z. B. die außerordentlich verschiedenen Reaktionen in saurer und alkalischer Lösung beweisen, besonders auch die katalytischen Reaktionen, war es ein dringendes Bedürfnis, einmal die Affinitätskonstante des Hydroperoxyds genauer festzustellen, über die wir bisher kaum qualitativ genügend unterrichtet sind. Schon W. SPRING² gibt an, daß man durch einen Überschuß

¹ H. T. CALVERT, *Zeitschr. phys. Chem.* 38 (1901), 513.

² W. SPRING, *Bull. d. l'Acad. roy. de Belgique* 30 [3] (1895), 47.

von Wasserstoffsuperoxyd Kohlensäure in merklicher Menge aus den wässerigen Lösungen ihrer Salze vertreiben kann. Die Schwierigkeiten einer genauen Bestimmung der Affinitätskonstante des Hydroperoxyds sind allerdings sehr erhebliche, sie liegen hauptsächlich in der Kleinheit dieser Konstante, in der großen Zersetzlichkeit des Hydroperoxyds und in der Mannigfaltigkeit der Nebenreaktionen, welche dieser Stoff mit den anzuwendenden Hilfsstoffen eingehen kann. So wurde z. B. bereits vor einigen Jahren von E. SPITALSKY im Laboratorium von Prof. G. BREDIG versucht, die sonst für sehr geringe H-Ionenkonzentration sehr gute Bestimmungsmethode der Diazoessigesterkatalyse von G. BREDIG und W. FRAENKEL auch für Wasserstoffsuperoxydlösungen anzuwenden. Dieser Versuch scheiterte aber an der von SPITALSKY konstatierten Tatsache, daß das Wasserstoffsuperoxyd chemisch auf den Diazoessigester einwirkt, offenbar unter Bildung von Glyoxalsäureester.

Es wurde mir daher von Herrn Prof. BREDIG der Vorschlag gemacht, andere Methoden zu versuchen, um die Affinitätskonstante des Wasserstoffsuperoxyds wenigstens annähernd zu bestimmen.

Ich habe folgende Methoden versucht:

1. die Verdrängungsmethode von NERNT-SAND;
2. die Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Hydroperoxydlösungen;
3. die Bestimmung der Hydrolyse des Natriumsalzes des Hydroperoxyds bei 0° durch Messung der Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat;
4. die Bestimmung der Hydrolyse des Natriumsalzes des Hydroperoxyds bei 0° durch Ausschüttelversuche;
5. die Bestimmung der Hydrolyse des Natriumsalzes des Hydroperoxyds bei 0° durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit.

Das angewandte Hydroperoxyd war Mercks „Perhydrol“, welches eine reine wässerige Lösung von 30 prozentigem H_2O_2 darstellt. Seine Konzentration in Lösung wurde (außer in den Ausschüttelversuchen) durch Titration mit einer gegen Eisendraht und außerdem noch gegen reine Oxalsäure eingestellten Kaliumpermanganatlösung bestimmt. Die Lösung von Natriumhydroxyd wurde durch Auflösen von Natrium in Wasser in einer reinen Wasserstoffatmosphäre hergestellt und mit Oxalsäure titriert.

1. Verdrängungsmethode von Nernst-Sand.

Die von J. SAND¹ und von E. BAUER² für unterchlorige Säure angewandte Methode versagte in unserem Falle, in welchem wir die Gewichtszunahme bestimmten, welche eintrat, als wir Kohlendioxyd in ein Gemisch einer wässerigen Lösung von Natriumhydroxyd und Hydroperoxyd einleiteten. Hydroperoxyd ist nämlich eine so schwache Säure im Verhältnis zu Kohlensäure, daß etwa 98% des gesamten Natriumhydroxyds an Kohlensäure gebunden wurden und daher der Versuchsfehler bei der Bestimmung der Verteilung der Base zwischen Hydroperoxyd und Kohlensäure zu groß wurde. Die von TANATAR behauptete Anlagerung von Hydroperoxyd an Natriumkarbonat zu Perkarbonat hätte in der wässerigen Lösung nach RIESENFELD und CONSTAM nicht gestört.³

2. Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Hydroperoxydlösungen.

Die Hydroperoxydlösung von Merck, welche erfahrungsgemäß sehr rein ist, wurde nach CALVERT mit Eisenblechelektroden untersucht, die durch Eintauchen in reines Zinn mit diesem Metall überzogen waren. Platinelektroden sind wegen ihrer katalytischen Eigenschaften bekanntlich zu unserem Zwecke nicht brauchbar. Die Elektroden waren ungefähr 7×3 cm groß und wurden durch kleine Wulste aus Schellack in einem Abstände von wenigen Millimetern fixiert gehalten. Noch besser gelang der Überzug von Zinn, wenn man die durch Eintauchen verzinnnten Elektroden nochmals mit Wasser reinigte, trocken rieb und dann mit einem Brei von festem Zinnchlorür, Magnesiumpulver und Wasser einrieb. Bei der Messung war das Minimum nicht so gut als bei Platinelektroden, aber immerhin konnte man den Widerstand auf 0.3% genau bestimmen. Die Widerstandskapazität des Gefäßes war 0.0085.

Bei 25° wurden folgende Resultate erhalten:

Spez. Leitfähigkeit bei 25° i. rezipr. Ohm	Mol pro Liter	Molekulare Leitfähigkeit
$8.3 \cdot 10^{-6}$	9.76	$8.5 \cdot 10^{-4}$
$6.76 \cdot 10^{-6}$	6.39	$10.5 \cdot 10^{-4}$
$6.6 \cdot 10^{-6}$	7.09	$9.3 \cdot 10^{-4}$

¹ J. SAND, *Zeitschr. phys. Chem.* 48 (1904), 610.

² E. BAUER, *Zeitschr. phys. Chem.* 56 (1906) 215.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 32, 1544; 42, 4377; 43, 128, 566, 2149.

Um den Grenzwert für die molekulare Leitfähigkeit des Elektrolyten $H^+ + HO_2^+$ zu berechnen, nehmen wir für das Anion den von CALVERT bei 25° gefundenen Wert 45.2 und für das Wasserstoffion einen solchen Wert an, daß der Grenzwert in Summa 400 ausmacht. Hieraus ergibt sich nach der bekannten OSTWALDSchen Formel mit Hilfe der obigen unkorrigierten Werte der molekularen Leitfähigkeit des Wasserstoffsuperoxyds für die Affinitätskonstante der Wert $K = 5 \cdot 10^{-12}$ bei 25°.

Da jedoch die spezifische Leitfähigkeit des Wassers und seiner Verunreinigungen in der Perhydrollösung von derselben Größenordnung ist, wie die des Wasserstoffsuperoxyds, so ist zweifellos wohl die obige Affinitätskonstante nur ein oberer Grenzwert.

3. Bestimmung der Hydrolyse des Natronsalzes nach der Verseifungsmethode.

Nach der bekannten Methode von J. SHIELDS¹ wurde die Menge des freien Alkalis in äquimolekularen Gemischen von wässrigem Hydroperoxyd und Natriumhydroxydlösungen durch die Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat gemessen. Die Titration wurde möglichst unter Ausschluß der Luftkohlenensäure ausgeführt. Die kinetischen Versuche nahm man bei 0° vor, um eine Zersetzung des Hydroperoxyds zu Wasser und Sauerstoff möglichst zu vermeiden. In der Tat war dieselbe bei dieser niedrigen Temperatur kaum merklich; sie wurde jedesmal durch die Gasentwicklung mit Hilfe einer Gasburette kontrolliert. Die gewöhnliche Konstante der Verseifungsgeschwindigkeit von Natriumhydroxyd und Äthylacetat bei 0° fand ich zu 1.26. Als Beispiel eines Versuches der Hydrolysenbestimmung gebe ich den folgenden Versuch:

Zeit in Minuten	Mole verseiften Esters pro Liter	Übrige Menge $NaHO_2$ in Mol pro Liter	Mole unzers. Esters pro Liter	K. k. nach Shields ¹
0	0.0	0.06966	0.2144	—
8.7	0.01817	0.05149	0.1982	0.00134
19.5	0.02524	0.04442	0.1892	0.00162
29	0.03031	0.03935	0.1841	0.00170
41	0.03404	0.03562	0.1804	0.00164
48.5	0.03652	0.03314	0.1779	0.00168
58.5	0.03890	0.03076	0.1755	0.00165
72.5	0.04256	0.02710	0.1718	0.00170
				0.00166

¹ J. SHIELDS, *Zeitschr. phys. Chem.* 12 (1893), 167.

Aus diesem Versuche berechnet sich die Hydrolyse des Salzes NaHO_2 bei 0° zu 12.8%.

Die Gesamtheit meiner Versuche über Hydrolyse von NaHO_2 nach der Methode von SHIELDS gibt folgende Tabelle als Resultat:

Mole NaHO_2 pro Liter	% hydrolisiert	Affinitätskonstante d. Hydroperoxyds
0.0290	17.2	$1.0 \cdot 10^{-12}$
0.0482	14.6	$0.92 \cdot 10^{-12}$
0.06462	13.5	$0.82 \cdot 10^{-12}$
0.0697	12.8	$0.84 \cdot 10^{-12}$
0.1022	11.3	$0.75 \cdot 10^{-12}$
0.1559	9.6	$0.69 \cdot 10^{-12}$
0.1815	9.0	$0.68 \cdot 10^{-12}$
0.3466	7.9	$0.54 \cdot 10^{-12}$

Die Tabelle wurde unter der Annahme berechnet, daß die Hydrolyse nach folgender Gleichung erfolgt:



Für das Ionenprodukt des Wassers bei 0° wurde der Wert $1.1 \cdot 10^{-15}$ angenommen.¹

4. Bestimmung der Hydrolyse des Natriumsalzes durch Ausschüttelversuche.

Schon CALVERT² benutzte seine Ausschüttelversuche, um festzustellen, wieviel Hydroperoxyd, wenn es im Überschuß vorhanden ist, in wässriger Lösung von Natriumhydroxyd gebunden wird.

Wenn nämlich der Verteilungskoeffizient des Hydroperoxyds bei gegebener Temperatur zwischen Amylalkohol und Wasser bekannt ist, so kann man durch Verteilungsversuche zwischen Amylalkohol und Wasser für Hydroperoxyd auch in alkalischer Lösung bestimmen, wieviel von dem vorhandenen Hydroperoxyd in der wässrigen Lösung an das Alkali gebunden und wieviel daneben frei ist, und hieraus kann man dann das Gleichgewicht für die Hydrolyse unter der Annahme der Gleichung $\text{NaHO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ bestimmen.

Der angewandte Amylalkohol wurde als „Amylalkohol, frei von Pyridin“ von Kahlbaum bezogen und siedete bei 722 mm Druck

¹ LUNDÉN, Affinitätsmessungen an schwachen Säuren und Basen, S. 45.

² CALVERT, l. c.

zwischen 127.5° und 129° . Bei Ausführung der Versuche wurden die wässerigen Lösungen von Hydroperoxyd und der Amylalkohol auf 0° abgekühlt, dann zusammengegeben und 3—5 Minuten lang gut durchgeschüttelt. Hierauf zentrifugierte man sie 1 Minute lang. So wurden beide Flüssigkeitsschichten in sehr kurzer Zeit völlig klar erhalten. Von den beiden flüssigen Phasen wurden nun Proben in verdünnte Schwefelsäure abpipettiert und in ihnen die Hydroperoxydkonzentration durch Titration mit Jodkalium und Thiosulfat bestimmt. Eine störende Reaktion von saurer Jodkaliumlösung mit dem Luftsauerstoff in Gegenwart von Amylalkohol, welche z. B. durch eine Atmosphäre von Kohlendioxyd verhindert werden kann, ist so langsam, daß sie nur bei den größten Verdünnungen des Wasserstoffsuperoxyds überhaupt stören konnte. In der folgenden Tabelle wurde der Verteilungskoeffizient des Hydroperoxyds zwischen Wasser und Amylalkohol bei 0° bestimmt.

Konzentration des Hydroperoxyds in wässriger Lösung. Mol pro Liter	Verteilungskoeffizient	
	$= \frac{\text{Konz. H}_2\text{O}_2 \text{ in Wasser}}{\text{Konz. H}_2\text{O}_2 \text{ in Amylalkohol}}$	
0.146	6.76	
0.325	6.75	
0.686	6.84	
0.482	6.66	
0.613	6.85	
0.755	6.86	
1.97	6.71	
	6.78	

CALVERT fand bei 0° für diesen Verteilungskoeffizienten 6.65, während wir hier also 6.78 bei 0° finden.

Nunmehr wurden in gleicher Weise wässrige Natriumhydroxydlösungen von bekannter Konzentration nach Hydroperoxydzusatz mit Amylalkohol ausgeschüttelt. In den folgenden Tabellen sind unsere Ergebnisse bei 0° enthalten. In ihnen bedeuten W die totale titrierte Hydroperoxydkonzentration in der wässerigen Phase, A die Hydroperoxydkonzentration in der alkoholischen Phase nach dem Ausschütteln, beide ausgedrückt in Mol pro Liter. Die dritte Kolumne der Tabelle gibt das Verhältnis der beiden an. Aus dem oben bestimmten Verteilungskoeffizienten des freien Hydroperoxyds zwischen Wasser und Amylalkohol und der angewandten Konzentration des Natriumhydroxyds ergibt sich dann also in der letzten Kolumne 4 die Anzahl Mole Hydroperoxyd, welche in der

wässrigen Lösung nicht mehr frei, sondern an je 1 Mol Natriumhydroxyd gebunden waren.

Verteilung zwischen 0.5-norm. NaOH und Amylalkohol.

W	A	$\frac{W}{A}$	Gebundene Mole H_2O_2 pro Mol NaOH
2.38	0.206	11.6	1.97
2.51	0.209	12.0	2.18
2.81	0.277	10.2	1.88
3.29	0.317	10.4	2.24
1.57	0.108	14.5	1.66
1.55	0.108	14.3	1.66
0.894	0.0365	24.5	1.29
0.883	0.0370	23.9	1.26
0.576	0.00622	92.6	1.07
0.554	0.00446	126.0	1.05
0.528	0.00362	146.0	1.01
0.524	0.00386	136.0	0.98
0.462	0.00144	320.0	0.92
0.425	0.00081	520.0	—

Verteilung zwischen 0.25-norm. NaOH und Amylalkohol.

W	A	$\frac{W}{A}$	Gebundene Mole H_2O_2 pro Mol NaOH
2.21	0.247	8.96	2.14
2.14	0.235	9.09	2.15
2.13	0.246	9.96	2.15
0.935	0.0820	11.4	1.45
0.927	0.0825	11.2	1.46
0.625	0.0456	13.7	1.18
0.598	0.0452	13.3	
0.374	0.00155	24.1	
0.373	0.00155	24.1	
0.370	0.00155	23.8	
0.331	0.00998	33.2	
0.330	0.00992	33.2	
0.280	0.00391	71.7	
0.272	0.00371	73.6	
0.259	0.00357	72.3	
0.176	0.00131	134.0	
0.284	0.00506	56.0	
0.167	0.00103	162.0	

Verteilung zwischen 0.125-norm. NaOH und Amylalkohol.

W	A	$\frac{W}{A}$	Gebundene Mole H_2O_2 pro Mol NaOH
2.47	0.332	7.43	1.76
2.47	0.327	7.59	2.06
1.81	0.228	7.92	2.06
0.736	0.0785	9.36	1.62
0.723	0.0785	9.26	1.53
0.463	0.0449	10.3	1.3
0.463	0.0446	10.4	1.3
0.312	0.0252	12.4	
0.312	0.0254	12.3	
0.193	0.00903	21.3	
0.156	0.00468	33.3	
0.156	0.00457	34.3	
0.141	0.00300	47.0	
0.123	0.00198	62.2	
0.090	0.000782	115.0	
0.091	0.000841	108.0	

Verteilung zwischen 0.0625-norm. NaOH und Amylalkohol.

W	A	$\frac{W}{A}$	Gebundene Mole H_2O_2 pro Mol NaOH
1.38	0.184	7.53	2.14
1.38	0.181	7.62	2.38
0.465	0.0502	8.41	1.45
0.465	0.0501	8.43	1.45
0.368	0.0412	8.93	1.41
0.359	0.0409	8.77	1.29
0.190	0.0184	10.3	
0.178	0.0165	10.8	
0.106	0.00688	15.4	
0.0620	0.00155	40.0	
0.0617	0.00163	37.9	
0.0590	0.00124	47.7	
0.0560	0.00113	49.6	

Wie bereits in der Arbeit von CALVERT gezeigt wurde, hat man in alkalischen wässrigen Lösungen von Hydroperoxyd neben freiem Hydroperoxyd und freiem Alkali, welche durch Hydrolyse gebildet sind, das gebundene Hydroperoxyd anzunehmen in der Form der Anionen O_2'' , HO_2' und O_2' , also die Anionen des neutralen Salzes Na_2O_2 , des sauren Salzes $NaHO_2$ und des Pyrosalzes NaO_2 , und zwar je nach dem Überschusse an Alkali oder Hydroperoxyd in

wechselnden Mengenverhältnissen. Das Pyrosalz (bzw. seine Ionen) besteht nach den auch von uns hier bestätigten Resultaten von CALVERT hauptsächlich in nicht zu verdünnten Lösungen bei großem Hydroperoxydüberschuß. In ihm ist, wie schon CALVERT gezeigt hat, mehr als 1 Molekül Hydroperoxyd an 1 Molekül Natriumhydroxyd gebunden. Nach den Zahlen von CALVERT, mit denen die unserigen in den meisten Fällen gut übereinstimmen, haben wir darin 1.5 Moleküle Hydroperoxyd pro 1 Molekül Natriumhydroxyd. Wie man sieht, finden wir, daß anscheinend bei sehr großen Überschüssen an Hydroperoxyd sogar noch mehr von demselben an 1 Molekül Base gebunden wird. Wir dürften hier bei den verschiedenen Salzen des Hydroperoxyds ähnliche Verhältnisse haben, wie etwa bei den verschiedenen Salzen der Chromsäure und deren Pyrosalzen. Zu erwähnen ist außerdem, daß der ältere Befund von BREDIG und CALVERT über das Bindungsverhältnis von 1:1.5 für $\text{NaOH}:\text{H}_2\text{O}_2$ bei Überschuß an Hydroperoxyd neuerdings auch in der interessanten Arbeit von J. D'ANS und W. FRIEDERICH¹ eine Stütze findet, zugleich mit der Einwertigkeit des Natriums, so daß die Formel O_2' nach BREDIG und CALVERT für das Anion dieses Salzes wohl berechtigt war. In den von uns zur Messung der Affinitätskonstante aus der Hydrolyse des Alkalisalzes zu benutzenden Fällen müssen wir aber solche Konzentrationsgebiete aussuchen, in denen wenigstens in der Hauptsache einfachere Verhältnisse zu erwarten sind. Wählen wir die Natriumhydroxydkonzentrationen 0.0625-, 0.125-, 0.25- und 0.5-normal und setzen wir dazu jeweils äquimolekulare Mengen von Hydroperoxyd hinzu, so sehen wir aus unseren obigen Tabellen, daß in diesen Fällen wohl vorwiegend das Bindungsverhältnis 1 Mol:1 Mol zwischen $\text{NaOH}:\text{H}_2\text{O}_2$ bestehen dürfte. Unter dieser Annahme, daß also die Hydrolyse besteht in der Reaktion



Bruttokonzentration NaHO_2	% Hydrolyse	Affinitätskonstante für $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}^+ + \text{HO}_2'$
0.0625	17.1	$0.50 \cdot 10^{-12}$
0.125	10.9	$0.66 \cdot 10^{-12}$
0.250	8.12	$0.61 \cdot 10^{-12}$
0.500	3.5	$(1.7 \cdot 10^{-12})$

¹ J. D'ANS u. W. FRIEDERICH, *Z. anorg. Chem.* **73** (1912), 327 u. 336.

berechnet sich aus unseren obigen Ausschüttelversuchen die Hydrolyse des in Wasser gelösten Salzes NaOH_2 bei 0° nach vorstehender Tabelle.

Da wir im allgemeinen wissen, daß Salze oder freie Natronlauge wegen ihrer „aussalzenden Wirkung“¹ bei vielen Nichtelektrolyten eine Verminderung des Teilungskoeffizienten Wasser:Alkohol bewirken können, so waren wir ursprünglich bemüht, auch die aussalzende Wirkung von Elektrolyten auf Hydroperoxyd festzustellen und eventuell als Korrektur in unsere Berechnungen einzuführen. Dabei hat sich aber das überraschende Ergebnis gezeigt, daß Salze, wie Natriumnitrat, Natriumsulfat, Natriumfluorid und Natriumacetat die Löslichkeit des Hydroperoxyds in Wasser erhöhen statt vermindern. Bei der bekannten Neigung des Hydroperoxyds, Komplexe zu bilden bzw. ähnlich wie Kristallwasser in feste Verbindung einzutreten, dürfte diese Tatsache erklärlich sein.² Es dürfte daher hier nicht angängig sein, aus solchen Löslichkeitsbeeinflussungen, die das Hydroperoxyd durch obige Elektrolyte erfährt, einen Schluß auf die Größe der Korrektur zu ziehen, welche eine eventuell aussalzende Wirkung der Elektrolyte bei unseren Hydrolysebestimmungen berücksichtigen würde. Wir haben es deshalb vorgezogen, eine solche Korrektur überhaupt zu unterlassen, besonders deshalb, weil sie in unseren Lösungen mit Ausnahme der konzentriertesten (0.5-normal) nicht erheblich sein dürfte.

5. Bestimmung der Hydrolyse des Natriumsalzes durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit.

Als die genaueste Methode zur Bestimmung der Hydrolyse des Salzes NaHO_2 in wässriger Lösung bei 0° erwies sich die Messung der elektrischen Leitfähigkeit und ihre Verwertung nach der Methode von J. WALKER und G. BREDIG. Es wurden $1/8$ -, $1/16$ -, $1/32$ -norm. wässrige Lösungen von reinem Natriumhydroxyd mit steigenden Mengen Hydroperoxyd versetzt und die molekulare Leitfähigkeit (bezogen auf die Verdünnung des Natriumhydroxyds) gemessen. Diese sind in folgender Tabelle in den üblichen Einheiten angegeben:

NaOH	Mole H_2O_2 pro 1 Mol NaOH									
	0.000	0.255	0.500	0.780	1.00	1.24	1.50	2.00	4.00	6.00
$1/8$ -n.	126.5		84.0		47.8		40.1			37.0
$1/16$ -n.	132.2	109.1	89.8	66.5	53.6	46.9	44.6	42.6	41.1	40.4
$1/32$ -n.	134.6		92.7		62.1		49.2	46.6	44.2	43.0

Als Messungsgefäß wurde ein U-Rohr benutzt mit einem lichten Durchmesser von ungefähr 30 mm. Die in den Schenkeln mit Kork,

¹ V. ROTHMUND, Handbuch d. angew. physik. Chemie VII, S. 148.

² WILLSTÄTTER, Ber. deutsch. chem. Ges. 36 (1903), 1829. — TAFEL, Ber. deutsch. chem. Ges. 27 (1894), 623 u. 2301. — TANATAR, Z. anorg. Chem. 28 (1901), 255.

paraffinierten Glasröhren und Schellack fixierten, verzinnten, quadratischen Eisenelektroden von etwa 16 mm im Quadrat standen senkrecht und waren voneinander etwa 16 cm entfernt. Seitlich besaßen die Schenkel des U-Rohres offene Tuben, um Flüssigkeiten hineinzupipettieren. Der ganze Apparat stand in Eis. Die Gasentwicklung war während der Versuche äußerst gering.

Wir setzen nach A. HANTZSCH und W. B. DAVIDSON¹ die Ionenbeweglichkeit des Natriumions bei 0° zu 28.2. Wir zählen ferner zu der molekularen Leitfähigkeit $\Lambda_{32} = 43.0$ von $1/32$ -molarem NaHO_2 in nichthydrolysiertem Zustande, d. h. bei größtem Überschusse an Hydroperoxyd, den von DAVIDSON angegebenen Wert $\Lambda_\infty - \Lambda_{32} = 8.3$ bei 0°, um so den Grenzwert Λ_∞ für die molekulare Leitfähigkeit des Salzes NaHO_2 bei 0° zu 51.3 zu erhalten.² Nach der Formel von WALKER und BREDIG³ ergeben sich aus diesen Daten in bekannter Weise folgende Werte für den hydrolytischen Dissoziationsgrad in Lösungen, welche aus 1 Mol NaOH und 1 Mol H_2O_2 zusammengesetzt waren:

Konz. NaHO_2	% Hydrolyse	Affinitätskonstante des H_2O_2
$1/8$ -mol.	12.1	$0.52 \cdot 10^{-12}$
$1/16$ -mol.	14.3	$0.73 \cdot 10^{-12}$
$1/32$ -mol.	20.6	$0.66 \cdot 10^{-12}$

6. Ionisationswärme des Hydroperoxyds bei 0°.

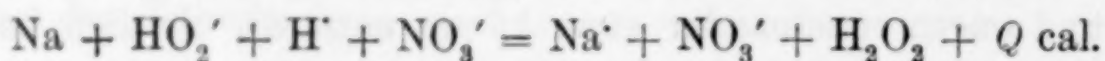
Um aus der von uns bestimmten Affinitätskonstante bei 0° auch diejenige des Hydroperoxyds bei 25° nach der bekannten Formel von VAN'T HOFF-ARRHENIUS berechnen zu können, haben wir noch die Ionisationswärme des Hydroperoxyds bei 0° bestimmt. Zu diesem Zwecke wurden in einem auf 0° gebrachten Kalorimeter bestimmte Mengen des Salzes NaHO_2 , welches sich in wässriger Lösung zwecks Rückdrängung der Hydrolyse nebst einem kleinen Überschusse von Hydroperoxyd (25% der berechneten Menge) befand, mit einer der Alkalimenge gerade äquivalenten Menge un-

¹ A. HANTZSCH und DAVIDSON, *Ber.* 31 (1898), 1612.

² Hieraus ergibt sich, nach Abzug der Ionenbeweglichkeit 28.2 des Natriums bei 0° nach DAVIDSON, aus unseren Messungen die Anionenbeweglichkeit 23.1 bei 0°, während CALVERT bei 25° den Wert 48.5 fand.

³ BREDIG, *Ztschr. phys. Chem.* 13 (1894), 321.

gefähr normaler Salpetersäure versetzt und die Wärmeentwicklung gemessen. Unter der Annahme, daß hierbei die Reaktion:



stattfindet, haben wir für die Ionisationswärme Q der Reaktion $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H} + \text{HO}_2'$ als Mittel aus 3 Versuchen ($Q = 8510$; 8740 ; 8560) den Wert $Q = 8603 \text{ cal.}$ erhalten.

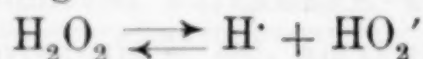
Zur Kontrolle haben wir auch die Wärme gemessen, welche bei der Bildung von 0.333 Mol NaHO_2 pro Liter in Gegenwart eines kleinen Überschusses von Hydroperoxyd (18% der berechneten Menge) durch Mischen etwa gleicher Volumina Hydroperoxydlösung und Natronlauge entwickelt wird. Diese ist bekanntlich um die obige Dissoziationswärme Q kleiner als die Bildungswärme 14700 Kalorien des Wassers aus seinen Ionen.¹ Aus ihr ergab sich in guter Übereinstimmung mit der ersten Methode für die Ionisationswärme eines Moleküls Hydroperoxyd in die Ionen H und HO_2' der Wert 8510 cal. Nach der bekannten VAN'T HOFFschen Gleichung:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

erhalten wir dann mit den Werten $Q = 8600$ und K_{0° die Affinitätskonstante des Hydroperoxyds bei 25° zu $2.4 \cdot 10^{-12}$, während wir aus CALVERTS Leitfähigkeitsmessungen alkalischer Hydroperoxydlösungen bei 25° den Wert $2.1 \cdot 10^{-12}$ für die Affinitätskonstante des Hydroperoxyds berechnen.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Abhandlung erhielten wir für die elektrolitische Dissoziationskonstante K des Hydroperoxyds in Gebieten, wo es nach der Gleichung:



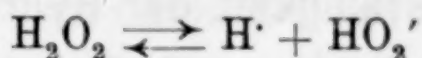
in Ionen zerfällt, folgende Werte:

	Affinitätskonstante K
Aus der Hydrolyse des Salzes NaHO_2 nach der Verseifungsmethode	$0.77 \cdot 10^{-12}$
Aus der Hydrolyse des Salzes NaHO_2 nach der Ausschüttelmethode	$0.59 \cdot 10^{-12}$
Aus der Hydrolyse des Salzes NaHO_2 nach der Leitfähigkeitsmessung	$0.64 \cdot 10^{-12}$
Also Affinitätskonstante des Hydroperoxyds bei 0°	Mittelwert $K = 0.67 \cdot 10^{-12}$

¹ LUNDÉN, l. c., S. 65.

Wir können also sagen, daß Hydroperoxyd als Säure eine erststufige Dissoziationskonstante von rund $K = 7 \cdot 10^{-13}$ bei 0° hat.

Bei dem Zerfall des Hydroperoxyds nach der Gleichung:



werden pro Mol rund $8.6 \cdot 10^3$ cal. verbraucht. Hieraus extrapoliert sich die Affinitätskonstante des Hydroperoxyds bei 25° zu $2.4 \cdot 10^{-12}$.

Die Werte sind natürlich wegen ihrer Kleinheit und wegen der Neigung des Hydroperoxyds auch noch in anderer Weise in Ionen zu zerfallen (Anion O_2'' und Anion O_2') nur angenäherte und in gewissen Gebieten gültige.

Diese Untersuchung wurde im physikalisch-chemischen und elektrochemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich ausgeführt. Für die Anregung und Leitung danke ich Herrn Prof. Dr. G. BREDIG bestens.

Zürich, Physik.-chem. und elektrochemisches Laboratorium der eidg. technischen Hochschule und Karlsruhe i/B., Mai 1912.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Juni 1912.

Über die Adsorptionsfähigkeit der Hydroxyde des Siliciums, Aluminiums und Eisens V.

Von

PAUL ROHLAND.

In meiner Untersuchung¹ über die Adsorptionsfähigkeit der Hydroxyde des Si, Al, Fe wurde gezeigt, daß plastische, kolloidreiche Tone, Tone, die in Berührung mit Wasser Substanzen im kolloiden Zustande, und zwar die oben genannten Hydroxyde und organische Stoffe in größerer Menge bilden, die Eigenschaft der Adsorption folgenden Substanzen gegenüber besitzen:

1. kolloiden Substanzen,
2. kompliziert zusammengesetzten Farbstoffen anorganischer und organischer Natur,
3. den CO_3'' - HCO_3' -Ionen aus kohlensauren, den $\text{B}_4\text{O}_7''$ -Ionen aus tetraborsauren, den PO_4'' -Ionen aus phosphorsauren Salzen gegenüber (letzteren allerdings nur teilweise).

Dabei geht ein Austausch der Erdalkalien in den Silikaten gegen die Alkalien in der Lösung vor sich.

Außerdem adsorbieren solche Tone ungesättigte Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, C_nH_{2n} usw., wobei allerdings voraussichtlich eine chemische Bindung stattfindet; ferner starke Gerüche, auch übelriechende.

Nun mußte allerdings auffallen, daß kristalloide Farbstoffe, allerdings kompliziert zusammengesetzte (Berlinerblau wird ebenfalls adsorbiert, ist aber neueren Untersuchungen kolloider Natur) von solchen Tönen adsorbiert werden, dagegen kristalloide, einfach zusammengesetzte nicht.

Dieser Widerspruch löst sich, wenn man auf die Konstitution dieser Farbstoffe näher eingeht. Zahlreiche Arbeiten sind ausgeführt worden, um diese Frage zu beantworten. Die Entscheidung hat hin und her geschwankt, ob die Lösungen dieser Farbstoffe als kolloid oder kristalloid aufzufassen sind.

¹ *Z. anorg. Chem.* 41 (1904), 325; 56 (1907), 46; 60 (1908), 366; ferner Gedenkbuch für J. M. VAN BEMMELEN, 1910.

W. BILTZ¹ hat als Kriterium den Grad der Dialysierbarkeit durch Kollodium herangezogen und gefunden, daß der Farbstoff dialysiert, wenn die Anzahl der Atome in einem Farbstoffmolekül bis zu ca. 45 beträgt, bei einem Gehalt über 45 Atomen geringe Verlangsamung eintritt, die Farbstoffe zwischen den Atomzahlen von ca. 55—70 nur wenig oder gar nicht dialysieren, und bei über 70 Atomen die Dialysierbarkeit aufhört; daß also die Größe des Moleküls im chemischen Sinne die Dialysierbarkeit beeinflußt (mit einigen Ausnahmen). Die Untersuchungen von W. BILTZ sind mit 0.5%igen Lösungen ausgeführt worden.

Ich hatte zu meinen Untersuchungen einige Typen künstlicher, tierischer und pflanzlicher Farbstoffe:

Anilinrot
Anilinblau
Malachitgrün
Fluoresceïn
Aurin
Karmin (tierisch)
Orseille (pflanzlich)

herangezogen, die Lösungen der angewendeten Farbstoffe waren konzentriert, 5—10%ig.

Alle diese Farbstoffe werden von den Tönen adsorbiert, obwohl vier (Anilinrot, Malachitgrün, Fluoresceïn, Aurin) eine geringere Atomzahl im Farbstoffmolekül als 55 haben.

Auch die Konstitution im Sinne der organischen Strukturtheorie spielt dabei keine Rolle.

Zieht man aber das Fazit aus den vorliegenden Untersuchungen über die Konstitution dieser Farbstoffe in Lösung, so ergibt sich zweifellos folgendes:

Diese Farbstoffe sind in sehr verdünnter Lösung kristalloid, elektrolytisch dissoziiert, bzw. auch hydrolytisch gespalten, in konzentrierteren Lösungen polymerisiert-kolloid, gleichgültig wie groß das Farbstoffmolekül im chemischen Sinne ist.

Je nach der Natur des Farbstoffes tritt der kolloide Zustand bei niederer oder höherer Konzentration der Lösung ein. Eine

¹ Über die Dialysierbarkeit der Farbstoffe. Gedenkbuch für J. M. van BEMMELEN, S. 108. Vgl. auch die dort angegebene ältere Literatur.

analoge Konstitutionsänderung findet sich bei den Alkalisalzen der Palmitin- und Stearinsäure.

So werden also doch nur kolloide Substanzen von solchen Tonen adsorbiert.

In welcher Weise diese Eigenschaft der letzteren technisch bei der Reinigung, Klärung und Geruchlosmachung von städtischen Abwässern und Fabrikwässern nutzbar gemacht werden kann, habe ich an anderer Stelle dargelegt.¹

¹ *Chem. Ind.* **33** (1910), 5. Das Kolloidtonreinigungsverfahren für städtische Ab- und Fabrikwässer.

Stuttgart, Institut für Elektrochemie u. technische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Juni 1912.

Über die chemische Zusammensetzung des roten Salztones.

Nach Analysen von E. MARCUS,
mitgeteilt von WILHELM BILTZ.

Vor einiger Zeit berichteten wir an dieser Stelle über vollständige Analysen von grauem Salzton aus Staßfurt.¹ Außer dem grauen Ton findet sich in der geologischen Literatur der Salzlagerstätten eine andere Tonvarietät als „roter Salzton“ angeführt, die inmitten des jüngeren Steinsalzlagers auftritt und zuerst von ZIMMERMANN² beschrieben worden ist. In diese Schicht rechnet man auch Anteile, die den Namen insofern nicht rechtfertigen, als sie blaugrünlich gefärbt sind. Doch treten die blaugrünen mit den roten Partien in unmittelbarer Nachbarschaft und ineinander verwachsen auf und der Unterschied der Farbe macht, wie auch hier gezeigt werden wird, keinen Wesensunterschied aus. Der rote Ton ist in jungster Zeit von REIDEMEISTER³ auf seine Hauptbestandteile hin analysiert worden. Präzisionsanalysen fehlen indessen und zur Ab- und Abrundung der früheren Arbeit mögen daher die nachfolgenden Angaben über vollständige Analysen von Proben aus dieser Gebirgsschicht Platz finden.

Die drei ersten Proben entstammen einer typischen Schicht des roten Tones aus dem jüngeren Steinsalzlager zu Schönebeck; sie sind aus der Firste der südwestlichen Hauptstrecke der 414.5 m Sohle des Graf Moltke-Schachtes zu Schönebeck entnommen. Die Schichtenfolge vom Liegenden zum Hangenden ist dort: Jüngeres, stark rötlich gefärbtes Steinsalz; blaugrüner Ton (Probe 1); roter und blaugrüner Ton gemengt (Probe 2; doch wurde der blaugrüne Ton möglichst ausgespart); roter Ton (Probe 3); Pegmatitanhydrid;

¹ Z. anorg. Chem. 68 (1910), 91.

² Zeitschr. deutsch. Geol. Ges. 59 (1907), 136; Zeitschr. Kali 3 (1909), 14.

³ Dissertation, Kiel 1911.

jüngeres Steinsalz hell rötlich. Die Mächtigkeiten in der Schicht betragen etwa: blaugrüner gemengter Ton 1.80 m; roter Ton 3.20 m; Pegmatitanhydrit 1 m. Durch Faltung sind die Schichten derart aufgerichtet, daß sie bei der Horizontalbefahrung durchquert werden. Im Hangenden des jüngeren Steinsalzes trifft man in Schönebeck auf die Buntsandsteintondecke, die das gesamte Salzlager abschließt. Aus dem Kontakt dieses Gesteins mit dem Salz wurde Probe 4 entnommen. Dem Kgl. Salzamte Schönebeck sind wir für die Unterstützung bei der Probenahme zu lebhaftem Danke verbunden. Eine fünfte, rein rote Tonprobe stammte aus dem jüngeren Steinsalz von Sperenberg, Bohrloch X, wahrscheinlich aus 707—711 m Tiefe. Wir wählten dieses Beispiel aus einer Sendung aus, die wir der besonderen Liebenswürdigkeit Herrn Prof. ZIMMERMANNs verdanken.

Über die Vorbereitung der Proben und ihre Analyse ist das Nähere bereits in der erwähnten Arbeit über den Staßfurter Ton mitgeteilt. Bei der Bestimmung der Hauptbestandteile ist hier noch anzuführen, daß 0.03—0.10% Kieselsäure mit in den wasserlöslichen Teil übergangen; dieser Anteil erscheint in der Zusammenstellung der Ergebnisse nicht gesondert, sondern es wird dort nur die bei der Hauptanalyse insgesamt gefundene Kieselsäure angeführt. Die Fällung der alkalischen Erden kann ohne vorherige Zerstörung in der Lösung enthaltenen Ammoniumsulfids erfolgen, wie wir übereinstimmend mit HILLEBRAND stets bestätigen konnten. Von den untergeordneten Bestandteilen bestimmten wir, wie früher TiO_2 , P_2O_5 , Vd_2O_3 und C. Eine besondere Prüfung auf Bitumen fand nicht statt; ebensowenig auf Zirkon und seltene Erden, da eine solche bei den früheren Tonen stets ergebnislos gewesen war. In dem Sperenberger Ton konnte Borsäure quantitativ bestimmt werden. Qualitativ wurde überall auf sulfidischen Schwefel, auf Ni, Cr, Li, Rb, Br und B_2O_3 geprüft. In einem Falle zeigte sich eine Spur Kupfer. Auf eine Trennung von Mn und Zn wurde verzichtet. Keiner der untersuchten Tone enthält Eisen in wasserlöslicher Form.

Zur Berechnung verfuhr man ganz, wie früher, in doppelter Weise. In der ersten Tabelle sind die wasserlöslichen Anteile nach Ionen berechnet angegeben und die des wasserlöslichen Teiles so, wie dies in der Silikatanalyse üblich ist. In der zweiten Tabelle werden die negativen und positiven Bestandteile des wasserlöslichen Teiles willkürlich aufeinander bezogen. Das hat hier keine andere sachliche Begründung, als daß man sieht, ob sie sich stöchiometrisch

	1 Blauer Ton	2 Roter Ton von Schönebeck	3 Roter Ton von Schönebeck	4 Buntsand- steinton	5 Roter Ton von Sperenberg
In H ₂ O löslich	0.65%	0.92%	3.44%	2.46%	5.78%
Na	0.24	0.26	0.25	0.06	0.11
K	6.03	4.79	1.03	1.84	1.33
Ca	0.34	0.36	0.38	0.07	1.01
Mg	2.12	2.48	6.46	3.57	11.86
Cl	14.50	11.80	2.76	5.04	3.29
SO ₄					
CaO	2.27	1.70	0.29	0.70	0.41
MgO	8.75	5.92	5.98	11.20	7.37
K ₂ O	2.24	2.11	2.53	2.49	1.78
Na ₂ O	0.68	0.44	0.01	0.91	0.03
Al ₂ O ₃	9.14	10.73	13.26	14.63	11.09
Fe ₂ O ₃	1.17	2.71	2.16	3.59	2.15
FeO	0.88	0.89	0.93	1.43	0.63
Mn ₃ O ₄ , ZnO	0.17	0.05	0.09	0.10	0.08
SiO ₂	35.45	45.24	52.24	42.93	40.17
TiO ₂	0.43	0.53	0.52	0.76	0.51
P ₂ O ₅	0.15	0.11	0.12	0.10	0.05
H ₂ O	6.15	7.36	7.56	7.97	11.85
C	0.09	0.03	0.08	0.06	0.18
CO ₂	6.30	0.19	0.02	0.07	0.03
SO ₃	2.66	1.74	0.16	0.01	—
S	Spuren	—	—	Spuren	Spuren
V ₂ O ₅	0.02	0.01	0.01	0.03	0.01
B ₂ O ₃	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	0.19
Rb	—	—	—	—	—
Li	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Ni	"	"	"	"	"
Cr	"	"	"	"	"
Br	"	"	"	"	Spuren
u. Spuren	100.43	100.37	100.28	100.02	100.07
Cu.					
	+ Mg 0.02	100.37	— Mg 0.01	100.03	100.09
	100.43			— SO ₄ 0.01	— SO ₄ 0.02
				100.02	100.07

einander ergänzen. Es ist dies innerhalb 0.02% Differenz zwischen dem Sollwert und dem gefundenen Wert der Fall, um welchen Betrag am Schluß die Summe aller Bestandteile zu korrigieren ist. Die Summe der gefundenen Prozente fällt mit 100.02—100.43% in die nach HILLEBRAND für vollständige Analysen zulässigen Grenzen.

Grundsätzliche Unterschiede zwischen den Tonen bestehen weder in den gewöhnlichen, noch in den untergeordneten Bestandteilen. Vergleicht man die drei ersten, an benachbarten Stellen genommenen Proben, so sieht man, wie vom Liegenden zum Hangenden der CaSO_4 - und CO_2 -Gehalt fällt, der Al_2O_3 - und SiO_2 -Gehalt steigt. Das Eisenoxyd waltet in den roten Tonen gegenüber dem Oxydul stark vor; in dem blaugrünen Ton tritt es zurück, wodurch sich dessen Farbe erklärt. Von den Staßfurter Proben waren Tone im eigentlichen Sinne des Wortes nur die Mittellagen, während das Liegende stark polyhalithaltig, das Hangende stark magnesithaltig war. Von dem chemischen Charakter der tonigen Mittelschicht weicht der der roten Tone nur unbedeutend ab. Die vierte Probe, der Bundsandsteinton aus dem Salzkontakt, weist gegenüber dem roten Salzton ebenfalls keine auffallenden Unterschiede auf und ebensowenig der Ton aus Sperenberg, sofern man nicht in dem hohen Wasser- und in dem Borsäuregehalt einen solchen erblicken will. Zu irgendwelcher Besonderheit chemischer Art hat die Analyse dieser Gesteine somit nicht geführt.

Die von REIDEMEISTER angeführten Teilanalysen der grauen und roten Tone decken sich im allgemeinen mit unseren vollständigen Analysen, soweit die Verschiedenartigkeit der Probenahme und der Arbeitsweise dies erwarten läßt. Die Alkalimetalle werden von REIDEMEISTER entweder als Chloride in Rechnung gesetzt, ohne daß eine Chlorbestimmung ausgeführt wurde, oder überhaupt nicht bestimmt. Das erste Verfahren ist ziemlich willkürlich und würde z. B. bei unserem Staßfurter Ton Nr. 21 und bei den Schönebecker Tonen zu mehr als 100% führen, da die Alkalimetalle in Wirklichkeit zum Teil auch als Sulfate und als oxydische Bestandteile des Wasserunlöslichen vorliegen. Ein Vergleich ergibt, daß bei den Staßfurter Tonen unsere Analyse Nr. 22 etwa der Nr. 1 von REIDEMEISTER entspricht, Nr. 23 von uns der Nr. 3 von REIDEMEISTER; und die Probe 6 von REIDEMEISTER liegt etwa zwischen Nr. 23 und Nr. 24 von unserer Serie. Die Diagramme REIDEMEISTERS über den Kaolin-, den Kieselsäure-, den Eisenoxyd- und den Eisenoxydul-

gehalt der Tone können ohne wesentliche Abweichung auch unter Zugrundelegung unserer Zahlen gezeichnet werden.

Bei den roten und blaugrünen Schönebecker Tonen tritt der Unterschied im Eisenoxydgehalte bei REIDEMEISTER etwas deutlicher zutage als hier. Der Oxydgehalt der blaugrünen Probe liegt unter dem Oxydulgehalt, der der roten, wie bei uns, darüber.

Dem Verbande zur wissenschaftlichen Erforschung der deutschen Kalisalzlagerstätten sind wir für weitere Bewilligung von Geldmitteln für diese Fortsetzung unserer Arbeiten dankbar.

Clausthal i. H., Kgl. Betriebslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Mai 1912.

Über den Lüneburgit.

Von

WILHELM BILTZ und E. MARCUS.

Mit 2 Figuren im Text.

Eine uns vorliegende reine Probe des seltenen Salzlagerstättenminerals Lüneburgit, die wir dem Entgegenkommen Herrn Professor MÜGGES in Göttingen verdanken, gab Veranlassung zu einer Wiederholung der im Jahre 1870 von NOELLNER¹ angegebenen Analyse. Nach NOELLNER ist das Mineral ein wasserhaltiges sekundäres Phosphat und Borat des Magnesiums, das geringe Mengen von Fluor enthält. Seine Zahlen entsprechen, wenn auch keineswegs genau, der Bruttoformel $3\text{MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Da weder in seiner Abhandlung Näheres über die Ausführung der Analyse mitgeteilt ist — ein Bestandteil scheint aus der Differenz berechnet zu sein — noch seither eine Nachprüfung der Zusammensetzung vorgenommen worden ist, so schienen auch in Anbetracht der analytisch nicht ganz landläufigen Aufgabe Bedenken gegenüber der Zuverlässigkeit der Zahlen möglich. Wie vorweg betont sei, haben sich diese indessen als ganz unbegründet erwiesen.

Zur Wasserbestimmung wurde die Substanz mit Soda geglüht und das entwichene Wasser direkt gewogen. In der Hauptanalyse wurde zunächst die Borsäure als Methylester verflüchtigt und als B_2O_3 gewogen. Im Rückstand bestimmte man Phosphorsäure und Magnesium. Eine gewisse Kontrolle der Phosphorsäure- und Borsäuredaten lieferte die Titration, über die an zweiter Stelle berichtet wird.

Bei der Borsäurebestimmung schlossen wir uns im wesentlichen dem von H. BILTZ² in Gemeinschaft mit E. TOPP benutzten und be-

¹ *Münch. Akad. Ber.* 1870, 291. Vgl. VÖGLER, Tageblatt der 45. Verslg. Deutscher Naturf. u. Ärzte 1872, 60. Als Mutterlaugenbildung bei Lüneburg fand sich Lüneburgit, der nach NOELLNER eine eigentümlich konstituierte Verbindung von ca. 25 % MgO , 30 % P_2O_5 , 15 % B_2O_3 und 30 % H_2O ist. „Es sind weiße Knollen; die in größerer Tiefe sind kristallisiert, blättrig oder fasrig, ähnlich dem Fasergips. Sehr häufig kommen Knollen von charakteristischer Form vor, die jedenfalls den Rest einer Spongie darstellen.“

² *Ber.* 41 (1908), 2634; 43 (1910), 297.

fürworteten Verfahren an. In einem Destillierkolben mit aufgesetztem Tropftrichter und angeschmolzenem Kühler wurde die Probe in verdünnter Salpetersäure gelöst; ein Rückstand blieb dabei nicht. Die als Vorlage dienende gekühlte Saugflasche und die weiterhin vorgelegte VOLHARDSche Kugelrohrflasche waren mit konzentrierter Ammoniakflüssigkeit beschickt. Zuerst wurde die Salpetersäure zum größten Teile übergetrieben und dann wurde 8mal mit je 10 ccm Methylalkohol destilliert. Die Flammenprobe mit dem zuletzt übergehenden Tropfen verlief negativ. Zur Auswage der Borsäure wurde bei Verwendung von 0.2 g Mineral ein Platintiegel mit 2.5 g CaO vorbereitet, indem man die nötige Menge Calciumkarbonat (Kahlbaum) im Sauerstoffstrom durch zweimal je einstündiges Glühen bei ca. 1000° (Heraeus-Tiegelofen) zu konstantem Gewichte brachte. Dann ließ man in den auf einem langsam siedenden Wasserbade stehenden Platintiegel das alkalische Destillat aus einem Tropftrichter allmählich in dem Maße eintropfen, wie die Flüssigkeit verdampfte. Eine Ansammlung von Flüssigkeit im Tiegel ist durchaus zu vermeiden. Der Tiegelinhalt wurde bei einer von 100° auf 160° steigenden Temperatur getrocknet und gelinde mit freier Flamme geglüht. Dabei trat stets eine schwache Grünfärbung der Flamme am Tiegelrande auf; ein geringer Borverlust ist hier also nicht zu vermeiden. Schließlich glühte man, wie vorher, im Tiegelofen zu konstantem Gewicht. Ein Zusatz von Schwefelsäure bei der Veresterung und Destillation der Borsäure erwies sich als nicht ratsam, da hierbei schweflige Säure in das Destillat übergeht, die sich als Calciumsulfat in der Auswage wiederfindet.

Zur Scheidung des Magnesiums von der Phosphorsäure wurde der Kolbeninhalt mit Ferrinitrat versetzt, das aus zehnmal soviel Eisen bereitet war, wie sich für Ferriphosphatbildung als nötig berechnet. Nach zweimaliger Anwendung der Acetatmethode war die Trennung vollständig. Eine Fällung mit Ammoniak ist hier auch an zweiter Stelle wegen der fällenden Wirkung der Phosphorsäure auf das Magnesium zu vermeiden. In dem Eisenniederschlag bestimmte man die Phosphorsäure nach Abscheidung mit Molybdat, wie üblich, als Magnesiumpyrophosphat. Im Filtrate wurde das Magnesium in eben dieser Form bestimmt und das ausgewogene Pyrophosphat nach HILLEBRAND auf Calcium geprüft.

0.6285 g Substanz ergaben 0.2021 g H_2O .

0.2021 g Substanz ergaben 0.0260 g B_2O_3 ; 0.0938 g $Mg_2P_2O_7$ (für P_2O_5); 0.1402 g $Mg_2P_2O_7$ (für Mg) und 0.0003 g CaO.

Tabelle 1.

	Gef.	Nach NOELLNER gef.	Ber. nach NOELLNER auf 3 MgO.P ₂ O ₅ .B ₂ O ₃ .8H ₂ O	Äqui- valent- faktoren	Ber. auf Mg ₃ (PO ₄) ₂ .1.77 H ₃ BO ₃ . 6H ₂ O
H ₂ O	32.16	32.2	30.21	8.56	32.43 %
B ₂ O ₃	12.9	12.7	14.67	0.884	12.88
P ₂ O ₅	29.61	29.8	29.76	1.00	29.53
MgO	25.13	25.3	25.36	2.99	25.16
CaO	0.15	—	—	—	—
	99.95	100.0 + ca. 0.7 BF ₃	100.00		100.00 %

Wie die Addition unserer Werte zeigt, können Fluor und etwaige sonstige Bestandteile nur in ganz untergeordneter Menge vorliegen. Zur Prüfung auf Fluor eignet sich die jüngst veröffentlichte,¹ uns sonst als beste bekannte Methode von BROWNING wegen der Anwesenheit der Borsäure hier nicht. Wir griffen daher auf die alte und wohl vielfach in Vergessenheit geratene Probe² der Lötrohrprobierkunst zurück, die Fluor an der Gelbfärbung von Fernambukpapier erkennen läßt, wenn man die Probe mit Natriummetaphosphat in geeigneter Weise erhitzt. Sehr geringe Mengen von Fluor ließen sich danach im Lüneburgit nachweisen. Eisen enthält der Lüneburgit auch nicht spurenweise.

In sehr einfacher, wenn auch nicht so zuverlässiger Weise, als gewichtsanalytisch, läßt sich die Phosphorsäure- und Borsäurebestimmung im Lüneburgit titrimetrisch vornehmen. Näheres über die Grundlagen dieses Verfahrens wird in der nachstehenden Mitteilung berichtet. 0.2307 g Mineral wurden in Salzsäure gelöst und unter Verwendung von Methylorange als Indikator mit Natronlauge neutralisiert. Mit Phenolphthalein titriert sich nunmehr die vorliegende Phosphorsäure einbasisch, während die Borsäure nicht oder nur zu geringem Teile neutralisiert wird. Fügt man jetzt Mannit hinzu und titriert bis zur bleibenden Rotfärbung, so entspricht die bei dieser letzten Titration verbrauchte Natronlauge annähernd der vorhandenen Borsäure. 0.2307 g Substanz verbrauchten so für Phosphorsäure 9.50 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. NaOH; für Borsäure 8.60 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. NaOH. Gef. B₂O₃ 13.05; P₂O₅ 29.2%.

Schließlich konnte man die beiden letzten Titrationen vereinigen, indem man die gegen Methylorange neutrale Lösung sofort

¹ Z. anorg. Chem. 74 (1912), 86.

² PLATTNER-KOLBECK, Probierkunst mit dem Lötrohre 1907, 7. Aufl., S. 375.

mit Mannit und Phenolphthalein titrierte und unter Hinzuziehung des gewichtsanalytisch bestimmten Gehaltes an B_2O_3 aus der Differenz den P_2O_5 -Gehalt ermittelte oder umgekehrt. 0.2325 g Substanz verbrauchten so 18.20 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. NaOH. 12.9% laut Gewichtsanalyse vorhandener Borsäure entsprechen 8.57 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. NaOH. Für die Phosphorsäure blieben also 9.63 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. NaOH = 29.4% P_2O_5 .

In der vorliegenden Bestätigung der NOELLNERSchen Analyse ist ein Fortschritt insofern zu erblicken, als die von ihm gegebene Formel nunmehr unhaltbar wird. Denn die Unterschiede (vgl. Tabelle 1), die hiernach die Rechnung gegenüber der Beobachtung zeigt, sind viel größer, als die bestätigte Analyse zuläßt oder als Zufälligkeiten in der Zusammensetzung der beiderseitig vorliegenden Mineralproben erklären. Das Mineral erscheint vielmehr von sehr konstanter Zusammensetzung. Die Berechnung der Äquivalentfaktoren auf Grund unserer Analysenzahlen liefert kein auf den ersten Blick übersichtliches Bild; man würde, wenn man nicht auf die Forderung ganzzahliger Äquivalentmultipla zunächst verzichtete, zu außerordentlich komplizierten, vom chemischen Standpunkte sehr unwahrscheinlichen Formeln gelangen. Dagegen fällt auf, daß das Äquivalentverhältnis von $P_2O_5:MgO$ recht genau gleich 1:3 ist; und daß ferner der Faktor für Wasser zu dem für P_2O_5 sich nahe, wie 6:1 verhält, wenn von dem Wasserfaktor soviel subtrahiert wird, wie zur vollständigen Hydratisierung des gefundenen B_2O_3 nötig ist.

Hiernach läge also erstens 1 Mol tertiären Magnesiumphosphats vor, zweitens 6 Mole Wasser und drittens Orthoborsäure. Die Schwierigkeit besteht nur darin, daß der zuletzt genannte in kein einfaches ganzzahliges Verhältnis zu den zuerstgenannten Bestandteilen zu bringen ist. Die Formel würde lauten $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 1.77H_3BO_3 \cdot 6H_2O$ und hiermit den gefundenen Werten befriedigend entsprechen.

Daß 6 Mole Wasser eine Sonderstellung in diesem Mineral einnehmen, zeigt unmittelbar die systematische Entwässerung; und gleichzeitig wird dadurch aufs neue wahrscheinlich gemacht, daß das übrige Wasser als Borsäure gebunden ist.

0.3798 g Substanz wurden in Zimmerluft nacheinander auf jeder in Tabelle 2 angegebenen Temperaturen im Trockenschrank oder im Heraeustiegelofen solange erhitzt, bis zwei aufeinanderfolgende Wägungen um nicht mehr als 1 mg differierten.

Selbstverständlich ist dies nur ein Näherungsverfahren, das durch

Tabelle 2.

t°	% Abnahme	t°	% Abnahme
100	0.08	327	28.2
110	0.10	350	28.2
120	0.10	375	28.9
140	0.16	400	29.0
160	0.18	425	29.7
180	0.26	450	30.2
200	0.32	505	30.3
225	21.7	600	32.6
250	22.8	700	32.9
275	26.7	800	33.0
300	27.4		

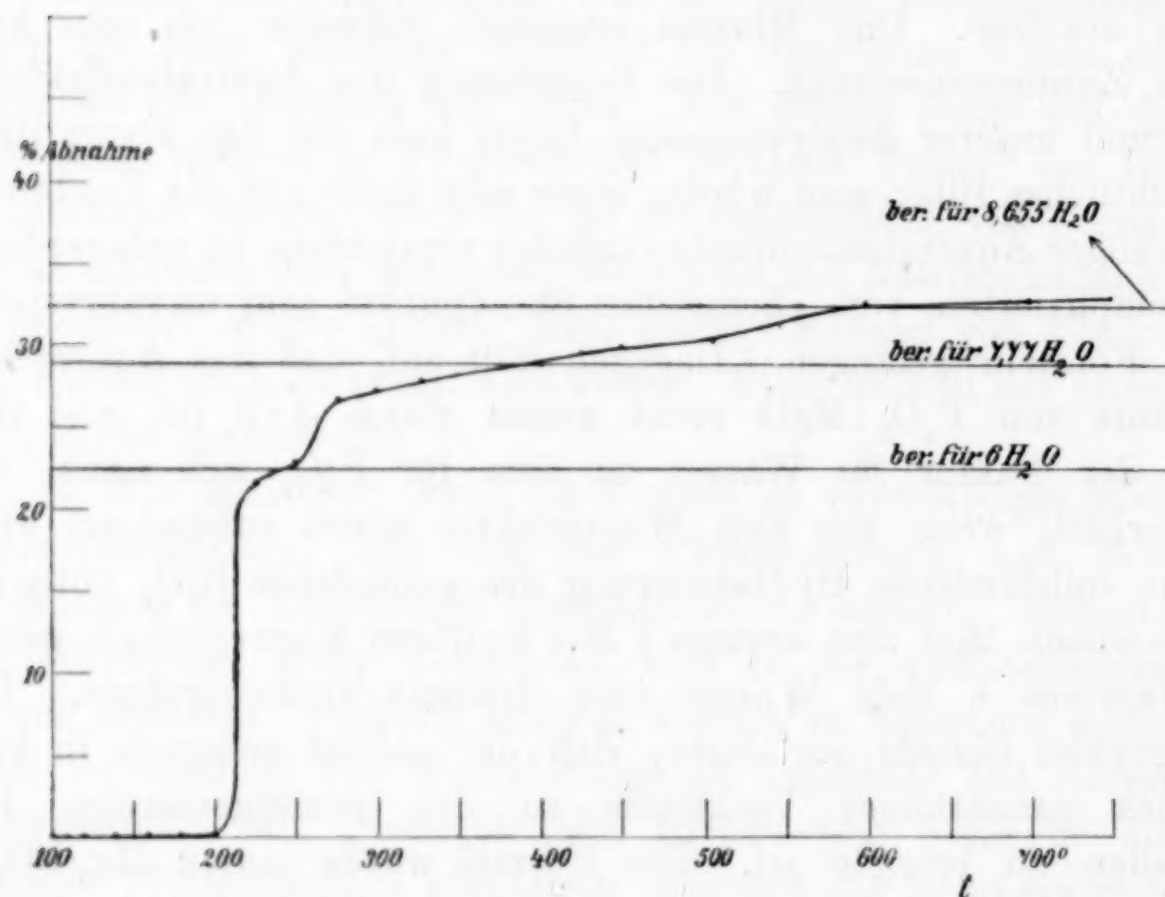


Fig. 1.

Versuche in einer Atmosphäre konstanter Wassertension vervollkommen werden kann; aber es genügt zu zeigen, daß nach Verlust von 6 Mol Wasser (22.5%) eine Verlangsamung der weiteren Wasserabgabe stattfindet; ein Gebiet weiterer Verlangsamung findet sich bei im Mittel 29.1% Wasser, dem Übergange der vorhandenen Orthoborsäure in Metaborsäure entsprechend und Gewichtskonstanz wird bei vollständiger Entwässerung der Borsäure (32.4%) erreicht.

Für die Konstitutionsaufklärung des Lüneburgits bleibt nur noch übrig, zu entscheiden, welche Funktion die Borsäure neben

dem tertiären Magnesiumphosphat hat. Entweder kann sie mechanisch beigemengt sein oder es können Mischkristalle beider Stoffe vorliegen oder es besteht zwischen beiden eine chemische Bindung.

Der mikroskopische Befund und die Konstanz in der Zusammensetzung verschiedener Lüneburgitproben machen das erste unwahrscheinlich. Besondere Versuche, bei denen Lüneburgitpulver $\frac{1}{2}$ Stunde unter Rückfluß mit Alkohol oder Wasser gekocht wurden, zeigten, daß die Borsäure nicht als freier Gemengteil vorliegen kann; denn es gingen an das Extraktionsmittel nie mehr als Spuren titrierbarer Borsäure über.

Tertiäres Magnesiumphosphat findet sich in der Natur als Wagnerit, ein im übrigen noch fluorhaltiges Mineral. Man könnte meinen, es lägen im Lüneburgit Mischkristalle von tertiären Magnesiumphosphat und Borsäure vor. Über die mikroskopische Prüfung, teilte uns Herr MÜGGE freundlichst das Folgende mit:

„Die nur bis ca. 0.1 mm großen Individuen sind anscheinend monoklin; Tafeln mit roh hexagonalem Umriß spalten parallel den Kanten ab und cd (Winkel ca. 73°); feine Streifung auf der Tafelfläche $\parallel ab$ und cd ; sehr milde, feinschuppige Klümpchen. Ebene der optischen Achsen $\perp bc$, Achsenwinkel anscheinend nur klein; Doppelbrechung negativ; Bisectrix stark geneigt zur Tafelfläche; in der Tafelfläche $\parallel bc$ die kleinere optische Elastizitätsachse (b); die (dünneren) einheitlichen Blättchen zeigen Interferenzfarben bis Orange I. Ordnung; dickere sind fast nie homogen, sondern hypoparallel verwachsen. Brechungsindex ungefähr 1.53. Nach stärkerem Erhitzen trüb bräunlichgelb (nur Trübungsfarbe?!), zerfällt in mehrere Systeme feiner Streifen (Aggregatpolarisation).“

Borsäure kristallisiert triklin, aber der Habitus der Kristalle ähnelt dem hier beobachteten, wenngleich die Winkelverschiedenheiten nicht unbeträchtlich sind. Es bleibt also fraglich, ob die Bildung von Mischkristallen vom kristallographischen Standpunkte hier wahrscheinlich wird.

Es besteht aber ferner die Möglichkeit, daß die Borsäure dem Magnesiumphosphat chemisch zugeordnet ist, daß der Lüneburgit also das Hexahydrat des tertiären Magnesiumsalzes einer komplexen Borophosphorsäure: $\text{Mg}_3[(\text{PO}_4)_2(\text{H}_3\text{BO}_3)_{1.77}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ist.

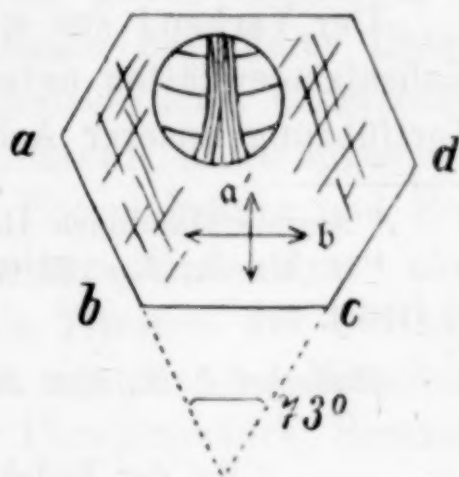


Fig. 2.

Salze von diesem Typus kennt man bisher nicht. Wohl aber wird ein Salz: $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ¹ genannt und eine Verbindung $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ² beschrieben und die Fähigkeit der Borsäure sich mit anderen Säuren zu Heteropolysäuren zu vereinigen, ist bekannt. Gerade auf diesem Gebiet ist man an Zusammensetzungen mit hohen und auffallenden Äquivalentfaktoren gewöhnt und man würde daher mit der Zurechnung des Lüneburgits zu dieser Verbindungsklasse seinen Charakter treffen, wenn synthetische Versuche die vorläufig noch naheliegende Möglichkeit der Mischkristallbildung zwischen den beiden Mineralkonstituenten ausschließen.

Der Verband zur wissenschaftlichen Erforschung der deutschen Kalisalzlagertstätten unterstützte uns in dankenswerter Weise in der Fortführung unserer Arbeiten.

¹ ABEGG'S Handbuch III, S. 35.

² G. MEYER, *Ber.* 22 (1889), 2919; vgl. F. MYLIUS und A. MEUSSER, *Ber.* 37 (1904), 397.

Clausthal i. H., Kgl. Betriebslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Mai 1912.

Notizen über die Titration der Phosphorsäure und Borsäure.

Von

WILHELM BILTZ und E. MARCUS.

Die Titration der Phosphorsäure in Anwesenheit von Calciumsalzen ist bei ihrer Bedeutung in der Düngemittelanalyse häufig geprüft worden. Ob Magnesiumsalze hierbei gleich reagieren, ist unseres Wissens noch nicht zum Gegenstande besonderer Untersuchung gemacht worden, wenngleich ein ausdrücklicher Unterschied im Verhalten beider auch in der neuesten Literatur nicht angemerkt wird.¹ Was die gemeinsame Titration von Phosphorsäure und Borsäure betrifft, so äußert sich CLASSEN in seiner „Maßanalyse“ ohne nähere Angaben beizufügen dahin, daß die Titration der Borsäure durch jene „gestört“ werde.² Die in der vorstehenden Mitteilung beschriebene Analyse des Lüneburgits, der Phosphorsäure, Borsäure und Magnesium nebeneinander enthält, gab uns Veranlassung, den angedeuteten analytischen Fragen in einigen Versuchen näherzutreten.

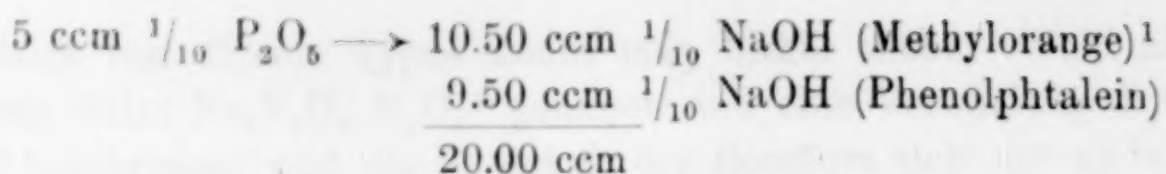
Als Stammlösung diente eine $\frac{1}{10}$ -molekularnormale P_2O_5 -Lösung, von der also 10 ccm bei Verwendung von Phenolphthalein³ als Indikator 40 ccm $\frac{1}{10}$ NaOH entsprechen. Ferner eine für B_2O_3 $\frac{1}{10}$ -molekularnormale Lösung (10 ccm = 20 ccm $\frac{1}{10}$ NaOH bei Verwendung von Phenolphthalein und Mannit) und gewichtsanalytisch kontrollierte, zehntelmolekularnormale Magnesiumchlorid- und Calciumchloridlösungen. Die Ausscheidung von Niederschlägen in den Neutralpunkten beeinträchtigte in bekannter Weise die Genauigkeit der Einstellung, weswegen in diesen Fällen die Ansprüche nicht allzu hoch sein dürfen.

Daß freie Phosphorsäure mit Methylorange einbasisch, mit Phenolphthalein zweibasisch titriert wird, ist eine sehr geläufig gewordene Tatsache. Bei unseren Versuchen erwies sich indessen der Laugenverbrauch bei der ersten Staffel der Absättigung stets ein wenig größer als bei der zweiten.

¹ A. CLASSEN, Maßanalyse, 1912, S. 225.

² A. CLASSEN, Maßanalyse, 1912, S. 247.

³ 1 : 200 Teilen 50 %igen Alkohols; je 4—5 Tropfen.



Ganz ebenso gestaltete sich das Verhältnis bei Gegenwart von Metallchloriden, worüber weiter unten reichliches Material beigebracht ist.

Phosphorsäure-Borsäuregemische lassen sich so titrieren, daß man zunächst mit Methylorange, dann mit Phenolphthalein und zuletzt mit Phenolphthalein und Mannit bei der Neutralisierung arbeitet.

Tabelle 1.

Angewandt $\frac{1}{10}$ P_2O_5	5 ccm	5 ccm	10 ccm
„ $\frac{1}{10}$ B_2O_3	5 „	10 „	5 „
Gefunden $\frac{1}{10}$ NaOH (Methylorange)	10.50	10.50	20.80
„ $\frac{1}{10}$ NaOH (Phenolphthalein)	10.30	11.00	20.00
„ $\frac{1}{10}$ NaOH (Phenolphthalein + Mannit)	9.30	18.60	9.40
	30.10	40.10	50.20

Man verbraucht auch hier für das erste Wasserstoffäquivalent der Phosphorsäure mehr als die berechnete Menge Lauge; für das zweite Äquivalent verschwindet indessen nicht der entsprechend niedrigere Betrag, sondern mehr, weil auch bei Abwesenheit von Mannit die freie Borsäure zu einem, wenn auch geringen Teile neutralisiert wird. Der für die Titration mit Mannit übrig bleibende Teil weicht demzufolge mehr oder minder stark nach unten von dem theoretischen Werte ab. Die Summe aller Beträge deckt sich indessen innerhalb kleiner Fehler mit dem berechneten.

Der Einfluß von Magnesiumchlorid und Calciumchlorid wurde einmal bei der Titration der beiden Säuren für sich und dann bei der Titration der Gemische untersucht.

Tabelle 2.

Mole B_2O_3 : MgCl_2 od. CaCl_2	B_2O_3 ccm	MgCl_2 od. CaCl_2 ccm	$\frac{1}{10}$ -n. NaOH gefunden	$\frac{1}{10}$ -n. NaOH berechnet
1 : 1	5	5	10.0	10.0
1 : 2	5	10	10.0	10.0
1 : 3	5	15	10.0	10.0
1 : 4	5	20	10.0	10.0
1 : 6	5	30	10.0	10.0

¹ 1 : 1000 Wasser; je 1—2 Tropfen.

I. Die Titration der Borsäure mit Natronlauge bei Anwesenheit von Mannit und Phenolphthalein wird selbst durch sehr stark gesteigerte Überschüsse der beiden Chloride nicht beeinflusst (vgl. Tabelle 2). Die Lösungen blieben völlig klar und die Borsäure titriert sich ohne merkliche Fehler einbasisch.

Tabelle 3.

Mole P_2O_5 : $MgCl_2$	P_2O_5 ccm	$MgCl_2$ ccm	NaOH (Methyl- orange)	NaOH (Phenol- phtalein)	NaOH Gesamt- verbr.	NaOH berechnet	MgCl ₂ nachträglich zugesetzt			NaOH Gesamt- verbr.
							NaOH (Methyl- orange)	NaOH (Phenol- phtalein)	NaOH n. $MgCl_2$ Zusatz	
1:1	5	5	10.5	10.05	20.55	20.0	10.5	9.5	0.7	20.7
1:2	5	10	10.5	10.1	20.6	20.0	10.5	9.5	0.65	20.65
1:3	5	15	10.45	10.0	20.45	20.0	10.5	9.5	0.65	20.65
1:4	5	20	10.5	9.95	20.45	20.0	10.5	9.5	0.7	20.7
1:10	5	50	10.5	10.4	20.9	20.0	10.5	9.5	1.1	21.1

II. Gegenüber der Phosphorsäure verhält sich Calciumchlorid und Magnesiumchlorid verschieden. In Tabelle 3, Spalte 4 u. 5, sind zuerst die Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ NaOH angegeben, die bei wachsenden Mengen von Magnesiumchlorid unter Verwendung von Methylorange als Indikator verbraucht wurden; daneben die mit Phenolphthalein erhaltenen. Die ersten liegen ebenso, wie die von Tabelle 1 etwas über den berechneten Werten; bei der Titration blieb die Lösung jedesmal klar. Die zweiten Werte sind niedriger; aber die Summen beider sind durchweg, wenn auch nur wenig größer, als die Rechnung verlangt. Ähnlich verlief der Versuch, als zu völlig neutralisierter Phosphorsäure nachträglich Magnesiumchlorid zugefügt wurde (Tabelle 3, Spalte 8—11): die Rotfärbung verschwand; es bedurfte einiger Zehntelkubikzentimeter $\frac{1}{10}$ -norm. NaOH, um sie wieder herzustellen. Die Phosphorsäure titriert sich hier also im großen Ganzen auch zweibasisch unter Bildung von löslichem $MgHPO_4$. Eine kleine Menge reagiert aber dreibasisch, worauf der Mehrverbrauch an Lauge deutet, und wie ferner die Trübung anzeigt, die stets zum Schlusse der Neutralisation auftrat. Der Grad der Abweichung ist nur wenig von der Menge des anwesenden Magnesiumchlorids abhängig, wohl aber von der Zeit, während der die Mischung in der Nähe des Neutralpunktes verbleibt. So sind die Summenwerte von Spalte 11 durchweg etwas höher, als die von Spalte 6, und, als man Proben der trüben, neutralisierten Mischungen 1 Stunde unter Luftabschluß sich selbst überließ, waren sie ent-

färbt und deutlich sauer. Es vollzieht sich also langsam die Reaktion:



Daß der Niederschlag tertiäres Magnesiumphosphat ist, erwies die Gewichtsanalyse einer abgesaugten, aber nicht gewaschenen Probe. Ein aliquoter Teil davon ergab 0.1300 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (für MgO) und 0.0828 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (für P_2O_5). $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{MgO} = 1 : 3.14$. Daß aber die ausgefällte Menge tertiären Phosphats gegenüber dem in Lösung verbliebenen sekundären Phosphat gering ist, bestätigte die Gewichtsanalyse eines Gemisches, das durch Neutralisation von 10 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. P_2O_5 und 40 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. MgCl_2 erhalten war. Aus dem Niederschlage erhielten wir 0.0354 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (für MgO) und 0.0225 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (für P_2O_5). $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{MgO} = 1 : 3.15$. Die Lösung lieferte 0.1850 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (für P_2O_5), also 89.2% der Gesamtmenge. Nur 10.8% titrieren sich also dreibasisch statt zweibasisch, was bei der angewandten Menge von 10 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. P_2O_5 einen Verbrauch an Natronlauge von 42.2 ccm, statt 40.0 ccm bedingen würde. Verbraucht waren in Wirklichkeit 42.4 ccm. Das gewichtsanalytische Ergebnis deckt sich also mit dem titrimetrischen.

Bei Anwesenheit von Calciumsalzen fällt im Gegensatze hierzu ein sehr wesentlicher Teil oder das gesamte Metall als tertiäres Phosphat; bei einem Überschusse von Calciumchlorid titriert sich, wie bekannt,¹ die Säure mit Phenolphthalein glatt als dreibasisch.

Tabelle 4.

Mole $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{CaCl}_2$	P_2O_5 ccm	CaCl_2 ccm	NaOH (Methyl- orange)	NaOH (Phenol- phthalein)	NaOH Gesamt- verbr.	NaOH ber.	Gesamtverbr. NaOH für 10 ccm P_2O_5 gefunden	Gesamtverbr. NaOH für 10 ccm P_2O_5 berechnet
1 : 0	5	—	10.5	9.5	20.0	20.0	40.0	40.0
1 : 0.5	10	5	21.0	22.6	43.6	43.3	43.6	43.3
1 : 1	5	5	10.5	12.5	23.0	23.3	46.0	46.7
1 : 2	5	10	10.5	15.6	26.1	26.7	52.2	53.3
1 : 2.667	3.75	10	7.9	12.6	20.5	21.7	54.7	57.8
1 : 3	6.66	20	14.5	24.7	39.2	40.0	58.9	60.0
1 : 6	6.66	40	14.6	24.9	39.5	40.0	59.3	60.0
1 : 12	6.66	80	14.6	25.3	39.9	40.0	59.9	60.0
1 : 18	6.66	120	14.7	25.2	39.9	40.0	59.9	60.0

In der Tabelle 4 ist in Spalte 1 das Verhältnis von $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{CaCl}_2$, in Spalte 2 u. 3 die Anzahl verwendeter Kubikzentimeter, in Spalte 4 u. 5 die

¹ BONGARTZ, *Arch. d. Pharm.* 222 (1884), 846.

verbrauchte Menge NaOH im einzelnen und in Spalte 6 als Summe angegeben; in Spalte 8 der Gesamtverbrauch bezogen auf 10 ccm P_2O_5 . Die berechneten Werte der Spalten 7 und 9 sind unter der Annahme erhalten, daß alles vorhandene Calcium, soweit nur die anwesende Phosphorsäure dazu reicht, als tertiäres Phosphat fällt. Wie Spalte 8 u. 9 am übersichtlichsten zeigt, trifft dies nur für die extremen Werte der Versuchsreihe zu, während in den mittleren Versuchen weniger Natronlauge verbraucht wurde, als sich unter dieser Annahme berechnet; ein wechselnder, aber kleiner Teil der Phosphorsäure bleibt somit als sekundäres Phosphat in Lösung.

Der Verbrauch von Natronlauge bis zum Neutralpunkte gegen Methylorange wird, wie Spalte 4 anzeigt, durch die Anwesenheit des Calciumchlorids nicht betroffen; die Lösungen blieben völlig klar.

In diesem Zusammenhange möchten wir eine Angabe von GERHARDT¹ nicht unwidersprochen lassen, nach der freie Phosphorsäure beim Schütteln mit Calciumkarbonat in Lösung bleibt. Die Resultate dieses Autors lauten sehr bestimmt, konnten aber durchaus nicht bestätigt werden. Nach unseren Erfahrungen wird vielmehr die Phosphorsäure sehr weitgehend ausgefällt: 1. 50 ccm einer Lösung von 0.4570 g P_2O_5 -Gehalt wurden mit 0.85 g Calciumkarbonat zuerst in offenem, dann in geschlossenem Gefäße $\frac{1}{2}$ Stunde lang geschüttelt. Aus der Hälfte des Filtrats resultierten 0.0202 g $Mg_2P_2O_7$. Berechnet 0.3582 g. 2. Bei einem gleichen Versuche ließ man das Calciumkarbonat über Nacht einwirken und schüttelte dann noch $\frac{1}{2}$ Stunde. Man fand statt 0.3582 g diesmal nur 0.0152 g $Mg_2P_2O_7$. Die Hauptmenge der Phosphorsäure war demnach ausgefällt. Das verwandte Calciumpräparat war das reinste der Kahlbaumschen Fabrik. Ein dritter Versuch, bei dem die Lösung mit Calciumkarbonat gekocht wurde, führte zu einer Lösung, in der titrimetrisch Phosphorsäure überhaupt nicht mehr nachweisbar war.

III. Das Verhalten der Gemische der drei Komponenten: Phosphorsäure, Borsäure und Magnesium- oder Calciumchlorid ließ sich vorhersehen. Wie die Tabellen 5 und 6 zeigen, findet man bei Gegenwart von Magnesiumchlorid die verwendete Phosphorsäure und Borsäure ziemlich genau wieder. Ohne das Magnesiumsalz würde der auf Borsäure entfallende Betrag (vgl. S. 132) zu klein erscheinen; da das Metallsalz aber, wie wir sahen, einen Plusfehler bedingt, so

¹ Chem. Zeitg. 29 (1905), 178. — A. CLASSEN, Maßanalyse, 1912, S. 225.

heben sich die beiden Einflüsse einander nahezu auf. Die Analyse des Lüneburgits führte somit zu brauchbaren Werten.

Tabelle 5.

Mole $P_2O_5:B_2O_3:MgCl_2$	P_2O_5 ccm	B_2O_3 ccm	$MgCl_2$ ccm	NaOH (Methyl- orange)	NaOH (Phenolphth. + Mannit)	NaOH Gesamt- verbr.	NaOH ber.
1:1:3	5	5	15	10.6	19.7	30.3	30.0
1:1:4	5	5	20	10.75	19.5	30.25	30.0
1:1:5	5	5	25	10.7	19.5	30.2	30.0
1:1:6	5	5	30	10.65	19.6	30.25	30.0
1:1:10	5	5	50	10.65	19.75	30.4	30.0

Tabelle 6.

Mole $P_2O_5:B_2O_3:CaCl_2$	P_2O_5 ccm	B_2O_3 ccm	$CaCl_2$ ccm	NaOH (Methyl- orange)	NaOH (Phenolphth. + Mannit)	NaOH Gesamt- verbr.	NaOH ber.
1:1:0.5	10	10	5	21.0	42.5	63.5	63.3
1:1:1	5	5	5	10.45	22.6	33.05	33.3
1:1:2	5	5	10	10.45	25.85	36.3	36.7
1:1:2.667	5	5	13.33	10.5	28.1	38.6	38.9
1:1:3	5	5	15	10.5	28.6	39.1	40.0
1:1:12	5	5	60	10.5	29.3	39.8	40.0

Bei Anwesenheit von Calciumchlorid läßt sich die Titration, wie die Tabelle 6 zeigt, mit leidlicher Genauigkeit berechnen, wenn man, wie vorher, stets die Annahme zugrunde legt, die Phosphorsäure titriere sich dreibasisch, soweit anwesendes Metallchlorid die Bildung tertiären Salzes gestattet.

Clausthal i. H., Kgl. Betriebslaboratorium.

Bei der Reaktion eingegangen am 25. Mai 1912.

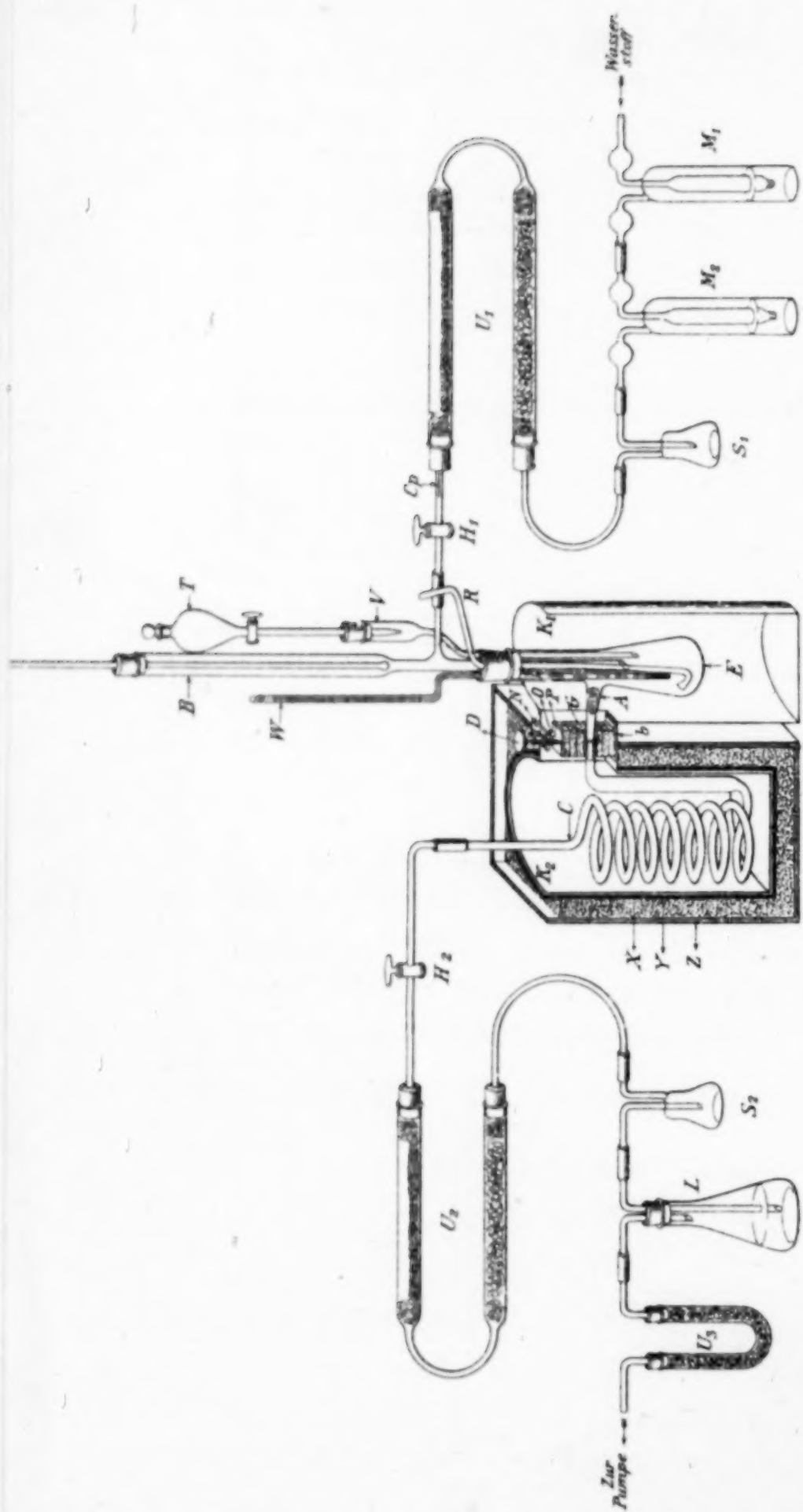
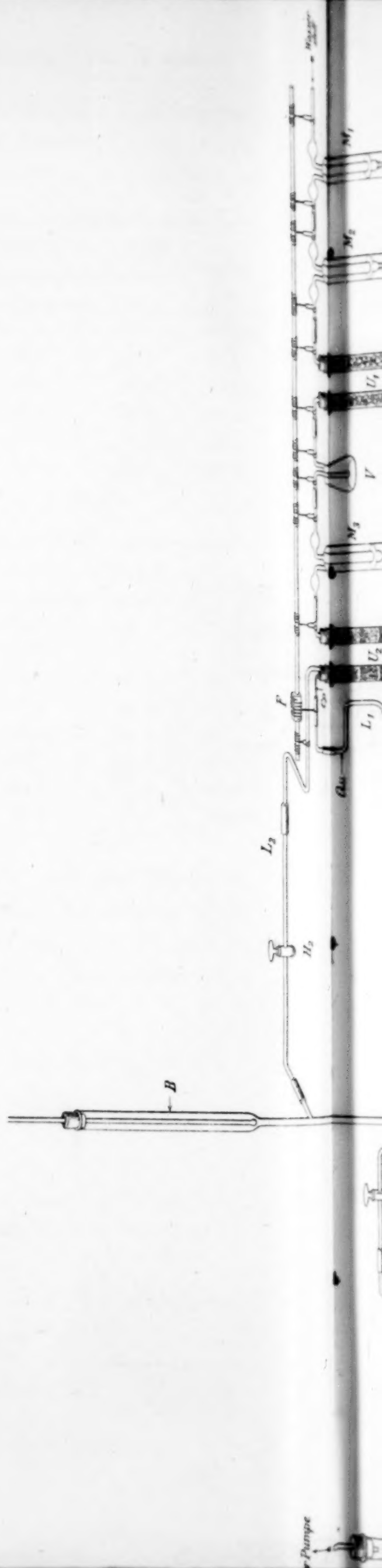


Fig. 1.



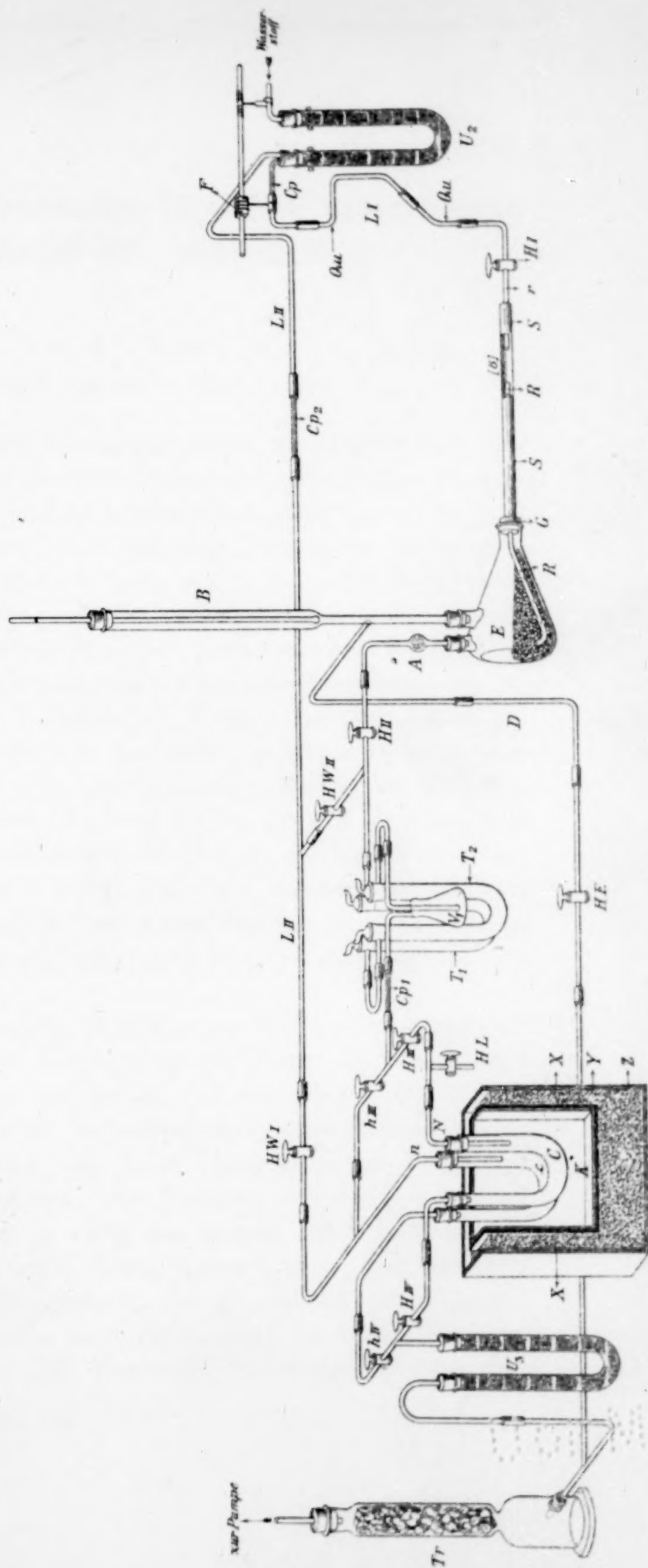
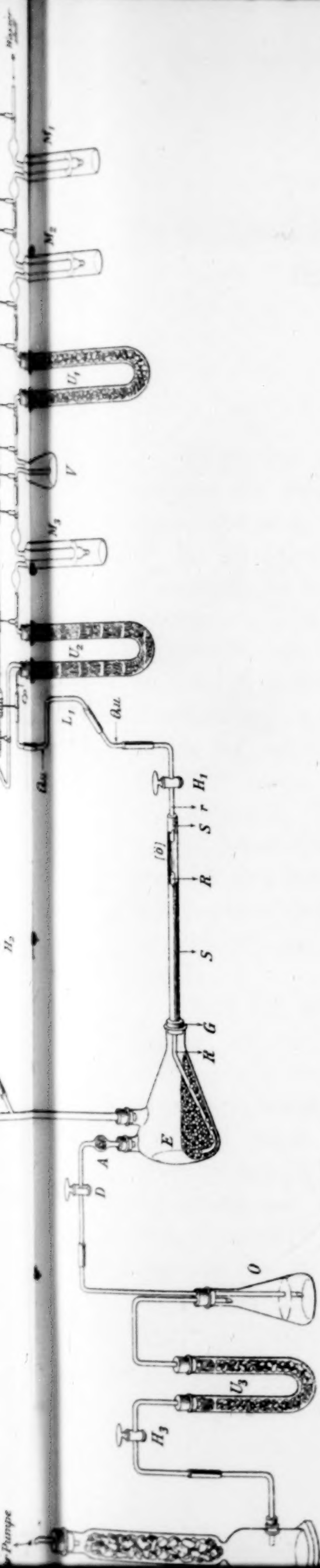


Fig. 2.

Die Gültigkeit der Wernerschen Theorie der Nebenvalenzen für das Gebiet der Ammoniakate.

Von

WALTER PETERS.

Mit 2 Figuren im Text.

Unter den Molekularverbindungen ragen an theoretischer Bedeutung die Hydrate und Ammoniakate wegen ihrer hohen Koordinationszahlen hervor. Dieselben werden daher auch von A. WERNER bei der Grundlegung seiner Oktaedertheorie (Theorie der bevorzugten Sechszahl) verwendet. Hydrate sind bereits in großer Zahl nachgewiesen worden. Dagegen ist die zahlreiche Klasse der Ammoniakate bis vor 8 Jahren noch keiner systematischen Bearbeitung unterzogen worden. Außerdem waren die Darstellungsmethoden für dieselben so lange mit bedenklichen Fehlern behaftet. Man bereitete sie durch Überleiten von Ammoniak in offenen Röhren oder durch Einleiten des Gases in eine wässrige Lösung des addierenden Körpers. Bei ersterer Methode lassen manche Ammoniakate infolge hohen Dissoziationsdruckes das Gas an der Luft entweichen, so daß die Analysen zu niedrige Resultate ergaben, bei letzterer konkurrierte stets die Affinität zu Ammoniak mit jener zu Wasser, so daß das Salzmolekül oft Ammoniak und Wasser zugleich anlagerte.

Erst als H. LEY und G. WIEGNER ein Eudiometer konstruiert hatten, für dessen gütige Überlassung ich Herrn Prof. LEY auch hier meinen besten Dank ausspreche, und das erlaubt, die Bildung eines Ammoniakats in einer abgeschlossenen Ammoniakatmosphäre vor sich gehen zu lassen und dabei gleichzeitig das Volum des absorbierten Gases zu messen, also Synthese und Analyse in einer Operation zu verbinden — erst da begann eine systematische und fehlerfreie Untersuchung dieser Körperklasse. Der erwähnte Apparat bietet auch Gelegenheit, die Entstehung eines Ammoniakats bei tiefer Temperatur zu studieren, denn Ammoniak wird erst bei -33° flüssig. LEY und WIEGNER¹ wiesen bereits nach, daß

¹ Z. f. Elektrochem. 1905, 590.

Glykokollkupfer bei Zimmertemperatur 2, bei tiefer 4 Mol. NH_3 absorbiert; eine Untersuchung über die Geschwindigkeit dieser Reaktion führten sie ebenfalls aus. Darauf unternahm es A. v. KORCZYNSKI,¹ in dem soeben erwähnten Apparate Ammoniak an Phenole Naphthole und Karbonsäure, Chlorwasserstoff dagegen an aromatische Amine zu addieren. Ich wiederum stellte mir die Aufgabe, Verbindungen von Metallen mit anorganischen oder Cyanwasserstoffsäuren der Addition zu unterwerfen, und entdeckte hierbei auch die bis dahin unbekannten Achtzehnerammoniakate.

KORCZYNSKI setzt jeden seiner Körper nur einmal der Einwirkung des Ammoniaks aus. Dagegen lasse ich das betreffende Salz so lange mit Ammoniak im Eudiometer in Berührung, bis das Gasvolum über Nacht nicht mehr abgenommen hat, setze nachdem das gebildete Amminsalz ins Vakuum und lasse es so lange darin stehen, bis die Gewichtsabnahme über Nacht höchstens 0.3 mg beträgt, und unterwerfe es danach von neuem der Gasabsorption. Bezeichnet a die bei der ersten Addition aufgenommenen Moleküle Ammoniak („Grenzmolekülzahl“), b die im Vakuum behaltenen Gas-moleküle („Vakuummolekülzahl“), c die bei der zweiten Addition angelagerten Moleküle, so muß offenbar $a = b + c$ sein. Eine willkommene Kontrolle des Additionsversuches. Bei den organischen Verbindungen KORCZYNSKIS ist dies Verfahren nicht angebracht, weil sie im Vakuum flüchtig sind.

Eine solche Addition von Ammoniak an ein Salz ergibt aber immer nur die Molekülzahl, die ausdrückt, wie viele Moleküle NH_3 von dem Salze gebunden werden, aber nicht die Koordinationszahlen, die besagen, wie viele Moleküle NH_3 Kation und Anion zuzuordnen (zu koordinieren) sind. Nur in wenigen Fällen ist es möglich gewesen, mit Wahrscheinlichkeit die Molekülzahl in die Koordinationszahlen zu zerlegen, und die Moleküle NH_3 auf die Ionen des Salzes zu verteilen. In allen anderen Fällen ist eine solche Zuteilung gar nicht oder nur mittels verfrühter und gewagter Hypothesen möglich, ja es fällt sogar die Entscheidung schwer, ob eine Anlagerungs- oder eine Einlagerungsverbindung vorliegt, d. h. ob die Gasmoleküle um das gesamte Salz-molekül herum gelagert sind oder ob sie, in das Innere des Moleküls gedrungen, sich um die einzelnen Ionen herum gruppiert haben. Während man nämlich früher zu der Annahme neigte, daß die durch Einwirkung des Gases auf die festen

¹ Ber. 41, 4379; 43, 1820.

Körper dargestellten Ammoniakate alle Anlagerungsverbindungen seien, hat A. WERNER nachgewiesen, daß auch auf nicht wässerigem Wege Einlagerungsverbindungen entstehen — z. B. führt die Gasreaktion $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{NH}_3 = \text{NH}_3 \cdot \text{CH}_3\text{Cl}$ auch zu einer Einlagerungsverbindung — und bei Salzen die addierten Moleküle zwischen Kation und Anion treten können. In letzterem Falle liegt demnach ein Übergangszustand von dem undissoziierten Zustande des festen Salzes zu dem ionisierten in seiner Lösung vor. Diese Auffassung harmoniert mit der Anschauung, daß die Ionisation bei den Elektrolyten bereits im festen Zustande präformiert ist, sowie mit der WERNERSchen Lösungshypothese, daß dem Lösungsvorgange Addition des Lösungsmittels an den zu lösenden Körper vorausgehen muß und bei den Elektrolyten Flüssigkeitsmoleküle mit deren Ionen sich aggregieren, so daß also die Additionsfähigkeit Vorbedingung für die Löslichkeit ist. Bei den Elektrolyten stellen sich danach Addition unter Einlagerung und Lösung unter Ionisation als analoge Vorgänge dar. Bei ersterem Prozesse treten die Moleküle der addierten Verbindung zwischen Kation und Anion des Elektrolyten, bei letzteren ebenso die Molekel des Lösungsmittels. Denn ist es nicht auffällig, daß Kobaltchlorür in wasserfreiem Zustande blau, sein Hexahydrat oder seine Lösung rot, sein Hexaammoniakat rosa ist? Kupferchlorid ist wiederum entwässert braun, als Hydrat hellblau, sein Ammoniakat oder seine ammoniakalische Lösung kornblumenblau.

Hieran anschließend muß ich eine Erscheinung erwähnen, die nur auf dem Wege einer Einlagerung möglich erscheint. Nach H. LEY und G. WIEGNER verhält sich Glykokollkupfer anfangs indifferent gegen NH_3 , plötzlich setzt die Absorption ein und zeigt nach wenigen Stunden die normale Geschwindigkeitskurve. H. LEY erklärt diese „Anfangsverzögerung“ damit, daß in der Ammoniakatmosphäre herumschwebende Glykokollkupferpartikel zunächst Ammoniak addieren und dann als Ammoniakatkeime die Gesamtmasse impfen. Ein analoger Vorfall wurde von mir bei vier Salzen (18, 19, 60, 64) beobachtet. Manganplatincyannür z. B. addiert zuerst ungefähr 4 Mol., behält in vacuo 2 und absorbiert nachher im Eudiometer 4 Mol. NH_3 . Woher dieser Widerspruch gegen die Regel $a = b + c$? Das Salz-molekül muß erst aufgelockert werden, um den Eintritt der Gasmoleküle zu ermöglichen, die sich vielleicht erst um das Salz-molekül herum lagern und erst allmählich in dessen Inneres eintreten. Danach läge eine Umlagerung einer Anlagerungs-

in eine Einlagerungsverbindung vor. Hiermit steht in Übereinstimmung, daß die Addition an das Vakuumammoniakat meist schneller verläuft als jene an das frische Salz und bei Wiederholung des gesamten Versuches mit einer neuen Portion desselben Salzes am gleichen Orte die Reaktionsgeschwindigkeit größer ist als beim ersten Male, weil von diesem her noch Ammoniakatkeime in der Luft schweben.

Durch welche Umstände wird nun die Molekülzahl eines Salzes bestimmt? Durch den Sättigungsgrad des Salzmoleküls und die Affinitätsreste seiner Ionen. Zunächst einige deutliche Beispiele für das Walten des ersteren Faktors! In Urantetrachlorid ist das Uran vierwertig, in Uranylchlorid sechswertig; dementsprechend addiert das minder gesättigte Tetrachlorid 3, das Oxychlorid 2 Mol. NH_3 . — Das Ammoniakat des Kaliumquecksilberjodids zeigt weit höhere Tension¹ als jenes des Merkurijodids. Diese Differenz rührt daher, daß Quecksilberjodid mehr Affinitätsresiduum betätigen kann als das Komplexsalz, das auch stark basisches Kalium gebunden enthält. Ähnlich ist das Verhältnis zwischen dem 2 Mol. NH_3 bindenden Merkuricyanid und dem überhaupt indifferenten Kaliumquecksilbercyanid. — Bei den Gold- und Platinsalzen sind die Molekülzahlen stets größer als bei den entsprechenden Verbindungen des Silbers und Quecksilbers, da letztere als die elektropositiveren Metalle die Säurereste mehr absättigen. Man vergleiche nach dieser Richtung die Molekülzahlen von 6, 110, 12 und 52; 10, 20, 13 und 85. — Kupferchlorür, -bromür und -jodür addieren 3, Kupfercyanür nur 1 Mol. NH_3 , obgleich sich die Cyanide sonst in ihrem chemischen Verhalten den Halogenen anschließen, Merkuricyanid z. B. ebensogut die Molekülzahl 2 gegenüber Ammoniak betätigt wie die Quecksilberhalogenide. Woher kommt dies stark abweichende Verhalten des Cuprocyanids? WERNER hat nachgewiesen, daß die Halogenverbindungen des einwertigen Kupfers viel weniger zur Polymerie neigen als das Cyanür.² Die restliche Affinität des letzteren wird also größtenteils zur Bildung von Doppelmolekeln aufgebracht, so daß also nur ein kleiner Betrag zur Bindung von NH_3 übrig bleibt.

Wenn man Salze mit gleichen Anionen, aber verschiedenen, wenn auch äquivalenten Kationen nebeneinander stellt, so entdeckt man, wie aus dem analytischen oder periodischen System her be-

¹ Vgl. II. Anhang.

² Z. anorg. Chem. 15, 40.

kannte Analogien sich hier in den Molekülzahlen widerspiegeln. Zink und Mangan sind jene Metalle der Schwefelammoniumgruppe, die von Bariumkarbonat nicht gefällt werden. In der Tat gelang es mir, da $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ schon bekannt war, auch das analoge $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ darzustellen. Zink- und Manganplatinchlorid stimmen in allen drei Werten überein. Zinkplatinrhodanid weist etwas kleinere Molekülzahlen als das entsprechende Mangansalz auf; das sonst siebenwertige Mangan tritt in dieser Verbindung zweiwertig auf und hat daher mehr restliche Affinität als das stets zweiwertige Zink. Kupfer und Cadmium, die in der Schwefelwasserstoffgruppe dicht nebeneinander stehen, zeigen diese Analogie bei einem Vergleiche von 99 und 108,¹ 76 und 80. 87 weist kleinere Werte auf als 92, weil das auch einwertig auftretende Kupfer hier als zweiwertiges Element fungiert und daher weniger Affinitätsresiduum betätigt als das stets zweiwertige Cadmium.

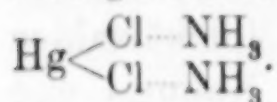
Auch das periodische System macht sich in den Molekülzahlen der mit Ammoniak reagierenden Salze bemerkbar. Kalium- und Rubidiumplatinchlorid verhalten sich beide dagegen indifferent. Barium ist das elektropositivste Erdalkalimetall und steht daher unter seinesgleichen den Alkalimetallen am nächsten, daher die Übereinstimmung in allen drei Werten bei 78 und 74, 90 und 85. Nickel und Kobalt sind Zwillingsmetalle: Daher die durchweg gleichen Werte bei deren Chloriden, Platinchloriden und Platincyanüren. Palladium und Platin gehören verschiedenen Reihen der achten Gruppe an, daher die nur angenäherte Übereinstimmung in den Molekülzahlen ihrer Salze, vgl. 48 und 52, 49 und 53, 50 und 54. Unter den nachgeprüften Ammoniakaten fallen Calcium-, Strontium- und Bariumchlorid dadurch auf, daß sie alle 8 Mol. NH_3 absorbieren. Die Silberchromat, -molybdat und -wolframat gemeinsame Molekülzahl 4 rührt gewiß daher, daß Chrom, Molybdan und Wolfram derselben, nämlich der sechsten Gruppe angehören.

Wenn man wiederum Reihen von Salzen zusammenstellt, die bei gemeinsamen Kationen sich durch ihre Anionen voneinander unterscheiden, so findet man Beziehungen zwischen den Molekülzahlen ihrer Salze und dem Sättigungszustande ihrer Anionen heraus. Eine solche Beziehung wurde bereits von H. LEY und G. WIEGNER² an den Ammoniakaten der Merkurihalogenide auf-

¹ Siehe die Tabelle auf S. 183.

² ABEGG, Handbuch der anorganischen Chemie, 2. Gruppe, S. 693.

gefunden und von mir an den Halogensalzen anderer Metalle bestätigt gefunden. Chlorid, Bromid und Jodid des Quecksilbers addieren nämlich alle je 2 Mol. NH_3 ; ihre Ammoniakate unterscheiden sich aber durch ihre Dissoziationsdrucke: 0 resp. 2 und 72 mm bei 35° . Bei den Silberhalogeniden (6—8) fand ich wie die vom Chlorid nach dem Jodid hin abnehmende Neigung zur Ammoniakatbildung schon in den Molekülzahlen hervortritt. Bei den Rutheniumsalzen (45—46) treffen wir ähnliche Verhältnisse an. Bei den in ihren Molekülzahlen übereinstimmenden Ammoniakaten des Nickelchlorids, -bromids und -jodids maß ich daher die Dissoziationsspannungen: 30 resp. 24 und $76\frac{1}{2}$ mm bei 50° . $\text{CuCl}\cdot 3\text{NH}_3$ übt eine Tension von 263 mm, $\text{CuJ}\cdot 3\text{NH}_3$ eine solche von über 330 mm bei 25° aus. Meine Erklärung ist folgende: Diese Ammoniakate verdanken dem Vorgange ihre Existenz, daß die Nebenvalenzen des Halogenatoms sich mit jenen des Stickstoffs im Ammoniak absättigen:



Nun nimmt aber die Affinität der Halogene zum Stickstoff von Chlor nach Jod hin ab, denn Chlorstickstoff ist immerhin noch weniger explosiv als Jodstickstoff. Also müssen auch die Ammoniakate der Chloride beständiger sein als jene der Jodide.

Natürlich ist die Zahl der Anionen im Salzmolekül von deutlichem Einflusse auf dessen Molekülzahl. Bei den Oxydsalzen ist die Zahl der addierten Gasmoleküle immer größer als bei den entsprechenden Oxydulsalzen, wie ein Vergleich von 54 mit 74, von 55 mit 75, von 69 mit 85, von 70 und 71 mit 87 und 88 lehrt, weil bei den Oxydsalzen mehr Säurereste gebunden und daher mehr Aciditätsresidua vorhanden sind.

Wie die Struktur des Anions die Höhe der Molekülzahl des Salzes beeinflußt, soll jetzt an den beiden auffallendsten Fällen illustriert werden. Vergleicht man die Ammoniakate der Platindoppelchloride von der allgemeinen Formel $\text{R}'\text{PtCl}_6$ (76—83) mit jenen der Platindoppelrhodanide von der Zusammensetzung $\text{R}'\text{Pt}(\text{SCy})_6$ (87—96), so findet man sofort, daß die Rhodanide fast ausnahmslos höhere Molekülzahlen aufweisen als die entsprechenden Chloride. Nur bei dem Cadmiumplatinrhodanid ist sie ebenso hoch wie beim Cadmiumplatinchlorid, weil bei letzterem schon die bei Salzen vom Typus $\text{R}_2'\text{PtX}_6$ oder $\text{R}'\text{PtX}_6$ höchstmögliche Zahl 18 erreicht wird; doch in den Vakuummolekülzahlen zeigt sich der erwartete Unterschied. Der Komplex $\text{Pt}(\text{SCy})_6$ ist ungesättigter als PtCl_6 , weil in

ersterem zwölf ungesättigte Atome, nämlich sechs zweiwertige Schwefel- und sechs dreiwertige Stickstoffatome, in PtCl_6 nur sechs unvollständig abgesättigte, nämlich einwertige Chloratome enthalten sind. Bekanntlich kann aber Chlor bis sieben-, Schwefel bis sechs- und Stickstoff bis fünfwertig auftreten.

Zu einem noch auffälligeren Unterschiede führt uns folgende Nebeneinanderstellung. Während Ferricyankalium und -natrium gegen Ammoniak indifferent sind, addiert Nitroprussidnatrium, das sich von Natriumeisencyanid nur durch Ersatz einer Cyannatriumgruppe durch eine Nitrosogruppe unterscheidet, 2 Mol. Hier sind zwei Erklärungen zulässig, zwischen denen erst die Zukunft entscheiden soll: Entweder übt die eingetretene saure Nitrosogruppe Anziehung auf das basische Ammoniak aus, oder der ungesättigte Zustand des Salpetrigsäurerestes bedingt das Additionsvermögen. Einen ähnlichen Fall hat A. v. KORCZYNSKI¹ konstatiert: Phenol selbst addiert kein Ammoniak, sobald aber eine Nitrosogruppe in den Kern eintritt, äußert sich diese Fähigkeit.

Auf komplizierte Verhältnisse stoßen wir bei den Ferro- und Ferricyaniden. Bei den Salzen vom Typus $\text{R}_2''\text{FeCy}_6$ ist die Molekühlzahl durchweg niedriger als bei den Ferricyaniden von der Formel $\text{R}_3''(\text{FeCy}_6)_2$. Als Ursachen für diese Erscheinung wirken wohl folgende drei Faktoren zusammen: In den eben formulierten Eisencyanüren sind ein Kation und ein Anion enthalten, in den Eisencyaniden drei Kationen und zwei Anionen, außerdem betätigt $\text{Fe}'''\text{Cy}_6$ vier, $\text{Fe}''\text{Cy}_6$ drei Hauptvalenzen, so daß in letzterem Falle das größere Affinitätsresiduum zu erwarten ist.

Was nun die Molekühlzahl eines Einlagerungssalzes selbst anbetrifft, so ist diese mit der Koordinationszahl des darin als Kation fungierenden Metallatoms identisch oder stellt sich als die Summe der Koordinationszahlen aller im Salz-molekül vorhandenen Ammoniak bindenden Ionen dar. Ein Blick in die Tabelle zeigt jedem Leser, daß die häufigsten Molekühlzahlen bei den von mir angewandten Salzen 6 oder deren Multipla sind. Diese Tatsache ist ein ganz prägnanter Beweis für die WERNERSche Oktaedertheorie. Dieselbe besteht bekanntlich in der Annahme, daß die meisten Elemente die Koordinationszahl 6 als maximale aufweisen und in den Hexahydraten und -ammoniakaten die Wasser- resp. Ammoniakmoleküle um das zentrale Atom herum in den Ecken

¹ Chem. Centrbl. 1908 II, 2009.

eines oktaedrischen Raumes placiert sind. A. WERNER¹ neigt nämlich zu einer monosymmetrischen Auffassung des monomolekularen Gebäudes, nimmt aber auch schon in den Heptahydraten gewisser Sulfate zwei Centra, Kation und Anion des bezüglichen Salzes, an, auf die er die $7 = 6 + 1$ Mol. H_2O verteilt.² Bei meinen hochmolekularen Ammoniakaten ist aber die polyzentrische Auffassung die einzig mögliche. Denn sonst gelangte man zu dem Widerspruche, daß im $Zn_3(FeCy_6)_2 \cdot 12NH_3$ das eine Eisenatom zentralen Charakter trüge, das andere aber nicht, oder zu der räumlich unhaltbaren Vorstellung, daß im $CuPtCl_6 \cdot 18NH_3$ drei Zonen von je Mol. NH_3 um das Cu-Atom sich scharen.

Jetzt erhebt sich die Frage, wie bei den Salzen, die mehr als 6 Mol. NH_3 addieren, letztere auf die einzelnen Ionen zu verteilen sind. Bei in wässriger Lösung dargestellten Amminsalzen läßt sich dieselbe leicht auf elektrochemischem Wege beantworten, besonders durch Überführungsversuche nach HITTORF. Wenn nämlich das Ammoniak an den negativen Pol wandert, so ist es eben ans Kation gebunden. Analogieschlüsse, von deren Resultaten auf die Konstitution meiner auf trockenem Wege erhaltenen Ammoniakate durften zulässig sein. Bereits KURNAKOW³ hat sich mit dem analogen Problem bei den Hydraten beschäftigt und die Entscheidung nach der Farbengleichheit getroffen. Einen ähnlichen Weg habe ich bei der Konstitutionsbestimmung von 76 und 83 eingeschlagen. Das blaue, nach Entwässerung braune Kupferchlorid wird durch Addition von 6 Mol. NH_3 kornblumenblau, das blaue, nach Verlust von Kristallwasser ebenfalls braune Kupferplatinchlorid ergibt nach Aufnahme von 18 Mol. NH_3 ein Produkt von fast demselben Blau. Leider lassen sich die Farben zweier unbeständiger, nicht kristallisierter fester Körper nur nach dem Augenscheine miteinander vergleichen, und die Wissenschaft gibt uns vorderhand kein Mittel in die Hand, das von solchen Verbindungen reflektierte Licht spektroskopisch zu zerlegen. Daher nahm ich meine Zuflucht zum Farbenvergleiche äquimolekularer, ammoniakalischer Lösungen von Kupferchlorid und Kupferplatinchlorid. Der Einfluß des Wassers auf die gebildeten Amminsalze konnte hier außer Betracht bleiben, da beide Salze ungefähr gleiche Affinität zu Wasser aufweisen, beide Hexahydrate bilden. Vergleicht man die Farben beider Lösungen mit dem Auge,

¹ Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 2. Aufl., S. 148. ² Ebenso in seiner neuesten Abhandlung, *Ann.* 375, 1.

³ *Z. anorg. Chem.* 17, 205.

so merkt man bereits, daß die ammoniakalische Lösung des CuPtCl_6 ein etwas tieferes Blau aufweist als jene des CuCl_2 . Die nach Spektrogrammen gezeichneten Absorptionskurven¹ beider verlaufen einander parallel, nur ist beim CuPtCl_6 der Streifen der durchgelassenen Lichtstrahlen weiter nach dem kurzwelligen Ende hin gerückt, da hier das Anion PtCl_6 Blau absorbiert, entsprechend der braunen Farbe des H_2PtCl_6 . Was lehrt uns diese Farbenähnlichkeit der beiden Ammoniakate bezüglich ihrer Konstitution? HANTZSCH und ROBERTSON² haben nachgewiesen, daß in den Kupfertetramminsalzen die 4 Mol. NH_3 ans Kation gebunden sind: $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4 | \text{S}'\text{O}_4$. In $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ werden sich die 6 Mol. NH_3 wohl auch um das Kupferatom oktaedrisch gruppieren. Aus der Farbenähnlichkeit des $\text{CuPtCl}_6 \cdot 18\text{NH}_3$ folgt, daß auch hier 6 Mol. NH_3 ans Kation gebunden sein müssen, während die übrigen 12 Mol. NH_3 in zwei oktaedrisch gruppierten Zonen das Anion umgeben: $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6 | \text{PtCl}_6(\text{NH}_3)_{12}$, oder, nach A. WERNERS³ Annahme, von bimolekularem Ammoniak, nur eine Zone ums Anion herum bilden. In analoger Weise nimmt man ja auch in den Dodekahydraten bimolekulares Wasser. Wenn auch in flüssigem NH_3 wenige Polymolekel nachgewiesen sind, so ist doch die Molekularassoziation des NH_3 weit schwächer als jene des Wassers, daher die Zwölferammoniakate unbeständiger als die Zwölferhydrate. — Bei den Ammoniakaten der anderen Platindoppelchloride waren photochemische Versuche unmöglich, da auf Zusatz von NH_3 zu deren Lösungen sich die Hydroxyde der Kationen abscheiden. Nur in einem Falle erscheint der Farbenvergleich statthaft: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ weist ein etwas helleres Rosa als CoPtCl_6 auf, ebenso wie $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ ein helleres Blau als $\text{CuPtCl}_6 \cdot 18\text{NH}_3$ zeigt, demnach: $\text{Co}(\text{N}\cdot\text{H}_3)_6 | \text{Cl}'_2$ und $\text{Co}(\text{N}\cdot\text{H}_3)_6 | \text{PtCl}'_6(\text{NH}_3)_6$.

Zum Schlusse noch einige Beispiele von der Empfindlichkeit der Molekülzahl! Vergleicht man die Molekülzahlen der Alkali- und Erdkaliplatinchloride, -rhodanide und -cyanüre (74, 77, 78; 85, 86, 90, 93; 56, 57, 60, 61, 68) untereinander, so findet man, daß, je basischer das Leichtmetall, desto niedriger die Molekülzahl seines Salzes. Hiermit harmoniert die von ABEGG und RIESENFELD⁴ aufgefundene Regelmäßigkeit, daß Chlorlithium die Löslichkeit von NH_3 in H_2O kaum merklich, Chlornatrium deutlich und Chlorkalium

¹ s. I. Anhang.

² Ber. 41 (1908), 4328.

³ Dankenswerte Privatmitteilung.

⁴ Zeitschr. phys. Chem. 40, 84.

stark erniedrigt, was sich in der entsprechenden Zunahme des Partialdruckes des NH_3 über der Lösung zu erkennen gibt und von der mit zunehmender Basizität des Kations abnehmenden Affinität des Salzes zu NH_3 herrührt. Ordnet man ferner die Leichtmetall-platinchloride nach abnehmender Wasserlöslichkeit in eine Reihe, so bemerkt man sofort, daß, je unlöslicher das Salz, desto elektro-positiver das Metall ist.¹ Nimmt also bei den erwähnten Salzen die Lösungstendenz in H_2O ab, so nimmt auch die Additionstendenz gegenüber NH_3 ab: Ein Parallelismus, der in bester Übereinstimmung mit der WERNERSchen Lösungstheorie ist. Daß Nickel mehr Affinitätsrest als sein Nachbar Kobalt hat, ist erst durch das Verhalten ihrer Salze NH_3 gegenüber bewiesen worden (vgl. 41 mit 44, 95 mit 96, 119 mit 120). Daher sind auch die Tensionen bei den Ammoniakaten der Kobalthalogenide höher als bei entsprechenden Nickelverbindungen. Daß Schwefel mehr Residualaffinität betätigt als Selen, ersieht man aus einem Vergleiche von 85 mit 97. Die Selenverbindungen weisen ja auch geringere Bildungswärme auf und sind unbeständiger als die analogen Schwefelkörper, so daß also Selen, in einer Verbindung an Stelle von Schwefel tretend, deren Koordinationszahl herabdrücken muß. Die Neigung der Cadmiumsalze zu gebrochenen Molekülzahlen, wie in $\text{CdCl}_2 \cdot \frac{3}{8} \text{H}_2\text{O}$, finden wir beim Vakuum Ammoniakate $\text{CdPtCy}_4 \cdot 2\frac{1}{2} \text{NH}_3$ wieder.

Solche exakten Messungen der Nebenvalenzen sind aber nur durch Additionen von NH_3 im LEY-WIBGERSchen Eudiometer möglich. Dagegen läßt sich ein gesättigtes Hydrat in Wasserdampf bei Zimmertemperatur nicht erhalten, da dessen Druck erst bei $100^\circ 760 \text{ mm}$ beträgt.

Tabelle der neuen Ammoniakate:

		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1. Kupferchlorür	CuCl	3	1	2
2. Kupferbromür	CuBr	3	1	2
3. Kupferjodür	CuJ	3	0	
4. Kupfercyanür	CuCy	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	
5. Kupfernitrat	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	5	—	—
6. Silberchlorid	AgCl	$1\frac{1}{2} + 1\frac{1}{2}$	0	
7. Silberbromid	AgBr	$1\frac{1}{2} + 1$	0	
8. Silberjodid	AgJ	$\frac{1}{2}$	0	
9. Silbercyanat	AgCNO	1	0	
10. Silberrhodanid	AgSCN	2	0	
11. Silbernitrat	AgNO_3	3	2	1

¹ ABEGG, I. Gruppe, S. 424.

		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
12. Kaliumgoldchlorid	KAuCl_4	3	0	
13. Kaliumgoldrhodanür . . .	KAu(SCy)_2	5	2	3
14. Kaliumgoldrhodanid . . .	KAu(SCy)_4	<i>v</i>	4	<i>v</i>
15. Zinksulfatmonohydrat . . .	$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	6	2	2
16. Kaliummerkurijodid . . .	K_2HgJ_4	2	0	
17. Bariummerkurijodid . . .	BaHgJ_4	8	0	
18. Cupromerkurijodid . . .	Cu_2HgJ_4	<i>v</i>	2	6
19. Cadmiummerkurijodid . . .	CdHgJ_4	<i>v</i>	2	6
20. Merkurirhodanid	Hg(SCN)_2	4	1	3
21. Merkuriacetat	$\text{Hg(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	4	2	2
22. Merkuripropionat	$\text{Hg(C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2$	4	2	2
23. Chromchlorür	CrCl_2	6	3	3
24. Urantetrachlorid	UCl_4	3	3	0
25. Uranylchlorid	UO_2Cl_2	2	1	1
26. Manganchlorür	MnCl_2	6	2	4
27. Manganjodür	MnJ_2	6	?	?
28 a. Manganosulfat	MnSO_4	6	2	4
b. Dessen Monohydrat . . .	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5	2	3
29. Ferrosulfatmonohydrat . . .	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5	2	3
30. Ferrocyanzink	Zn_2FeCy_6	7	1	?
31. Ferrocyanmangan	Mn_2FeCy_6	2	?	?
32. Ferrocyancadmium	Cd_2FeCy_6	7	1	?
33. Ferrocyan kobalt	Co_2FeCy_6	3	1	2
34. Ferrocyan nickel	Ni_2FeCy_6	7	0	
35. Ferricyanzink	$\text{Zn}_3(\text{FeCy}_6)_2$	12		
36. Ferricyanmangan	$\text{Mn}_3(\text{FeCy}_6)_2$	6	0	
37. Ferricyankupfer	$\text{Cu}_3(\text{FeCy}_6)_2$	16		
38. Ferricyan cadmium	$\text{Cd}_3(\text{FeCy}_6)_2$	12		
39. Ferricyan kobalt	$\text{Co}_3(\text{FeCy}_6)_2$	8	5	3
40. Nitroprussidnatrium	$\text{Na}_2\text{FeNOCy}_5$	2	1	1
41. Nickelrhodanür	Ni(SCy)_2	6	3	3
42. Nickeldithionat	NiS_2O_6	6	4	2
43. Kobalteyanür	CoCy_2	2	0	
44. Kobaltrhodanür	Co(SCy)_2	6	2	4
45. Rutheniumchlorid	RuCl_3	3	3	0
46. Rutheniumbromid	RuBr_3	3	2	1
47. Rhodiumchlorid	RhCl_3	4	3	1
48. Palladiumchlorür	PdCl_2	5	4	1
49. Palladiumjodür	PdJ_2	6	2	4
50. Natrium-Palladiumchlorür .	Na_2PdCl_4	5	4	1
51. Ammonium-Palladiumchlorür	$(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$	5	4	1
52. Platinchlorür	PtCl_2	5	4	1
53. Platinjodür	PtJ_2	6	2	4
54. Natriumplatinchlorür . . .	Na_2PtCl_4	4	3	1
55. Silberplatinchlorür	Ag_2PtCl_4	$6 + 1\frac{1}{2}$	3	$3 + 1\frac{1}{2}$

		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
56. Kaliumplatineyanür	K_2PtCy_4	1	0	
57. Kaliumnatriumplatineyanür .	$KNaPtCy_4$	2 ¹	0	
58. Kupferplatineyanür	$CuPtCy_4$	4	4	
59. Silberplatineyanür	Ag_2PtCy_4	4 + 1	2	2 + 1
60. Magnesiumplatineyanür . . .	$MgPtCy_4$?	2	4
61. Bariumplatineyanür	$BaPtCy_4$	4 + 2	1	3 + 2
62. Zinkplatineyanür	$ZnPtCy_4$	4	1	3
63. Cadmiumplatineyanür	$CdPtCy_4$	6	2 ^{1/2}	3 ^{1/2}
64. Manganplatineyanür	$MnPtCy_4$?	2	4
65. Ferroplatineyanür	$FePtCy_4$	4	2	2
66. Nickelplatineyanür	$NiPtCy_4$	6	2	4
67. Kobaltplatineyanür	$CoPtCy_4$	6	2	4
68. Calciumplatineyanür	$CaPtCy_4$	3	1	2
69. Kaliumplatinrhodanür	$K_2Pt(SCy)_4$	2	2	
70. Kupferplatinrhodanür	$CuPt(SCy)_4$	8	6	2
71. Silberplatinrhodanür	$Ag_2Pt(SCy)_4$	6	4	2
72. Platinchlorid	$PtCl_4$	6	5	1
73. Platinbromid	$PtBr_4$	6	5	1
74. Natriumplatinchlorid	Na_2PtCl_6	6	5	1
75. Silberplatinchlorid	Ag_2PtCl_6	8 + 2	4	4 + 2
76. Kupferplatinchlorid	$CuPtCl_2$	18	6	12
77. Calciumplatinchlorid	$CaPtCl_6$	12	6	6
78. Bariumplatinchlorid	$BaPtCl_6$	6	5	1
79. Zinkplatinchlorid	$ZnPtCl_6$	11	7	4
80. Cadmiumplatinchlorid	$CdPtCl_6$	18	6	12
81. Manganplatinchlorid	$MnPtCl_6$	11	7	4
82. Nickelplatinchlorid	$NiPtCl_6$	12	10	2
83. Kobaltplatinchlorid	$CoPtCl_6$	12 + 6	10	2 + 6
84. Natriumplatinbromid	Na_2PtBr_6	6	5	1
85. Kaliumplatinrhodanid	$K_2Pt(SCy)_6$	12	6	6
86. Ammoniumplatinrhodanid . . .	$(NH_4)_2Pt(SCy)_6$	15	6	9
87. Kupferplatinrhodanid	$CuPt(SCy)_6$	15	8	7
88. Silberplatinrhodanid	$Ag_2Pt(SCy)_6$	14	6	8
89. Goldplatinrhodanid	$Au_2[Pt(SCy)_6]_3$	30	12	18
90. Bariumplatinrhodanid	$BaPt(SCy)_6$	12	6	6
91. Zinkplatinrhodanid	$ZnPt(SCy)_6$	15	8	7
92. Cadmiumplatinrhodanid	$CdPt(SCy)_6$	18	9	9
93. Thalloplatinrhodanid	$Tl_2Pt(SCy)_6$	9	6	3
94. Manganplatinrhodanid	$MnPt(SCy)_6$	18	9	9
95. Nickelplatinrhodanid	$NiPt(SCy)_6$	18	10	8
96. Kobaltplatinrhodanid	$CoPt(SCy)_6$	14	10	4
97. Kaliumplatinseleocyant . . .	$K_2Pt(SeCy)_6$	6	6	—

¹ Aus 56 und 57 folgt für Natriumplatineyanür: 3.

Experimenteller Teil.

Die Additionen wurden in dem Eudiometer von LEY und WIEGNER ausgeführt. Jede derselben wurde folgendermaßen eingeleitet: Nachdem der Apparat vollständig gereinigt und getrocknet worden war, wurde er mit ebenso behandeltem Quecksilber, das sich in der Birne *o* befand, nach Öffnen des Hahnes *m* bis zum Hahne *d* gefüllt. Danach schloß ich *m*, zog über *f* einen Schlauch und verschloß denselben am unteren Ende durch einen Schraubenquetschhahn, öffnete die Hähne *d* und *e*, leitete Ammoniak ein, ließ das verdrängte Quecksilber nach Öffnen von *m* in die Birne fließen, wobei das Quecksilber in beiden Röhren während des Sinkens der Niveaux stets gleich hoch stehen mußte, und schloß *d*, sobald das Ammoniak die Röhre *b* bis zum unteren Ende der Teilung erfüllt hatte. Darauf öffnete ich den Hahn *e*, setzte nach Abnahme des Schlauches und Schraubenquetschhahnes das Kölbchen *g* mit dem Salze luftdicht an den Glasschliff der Kapillare *f* und evakuierte Kölbchen und Kapillare mit der Wasserstrahlpumpe bis auf 7—17 mm, je nach Jahreszeit und Temperatur des laufenden Wassers. Danach schloß ich den Hahn *e*, nahm den Pumpenschlauch vom Eudiometer *ab* und öffnete minimal den Hahn *d*, nachdem ich das Quecksilber im Rohre *a* vorher um etwa 10 ccm hatte höher steigen lassen. Das Ammoniak füllte zunächst das Vakuum aus und wurde dann von dem Salze absorbiert. Sobald sich letzteres so stark erwärmte, daß ich das Kölbchen nicht mehr mit der Hand anfassen konnte, schloß ich den Hahn und öffnete erst nach Abkühlung der Substanz wieder. Von da ab hatte ich nur mehr nötig, gelegentlich die Quecksilberniveaux in beiden Röhren durch Nachströmlassen neuer Sperrflüssigkeit auf gleiche Höhe zu bringen. Denn sonst wäre immer die Gefahr vorhanden gewesen, daß das Quecksilber, weil in *b* zu hoch gestiegen, in *a* zu weit gesunken wäre, so

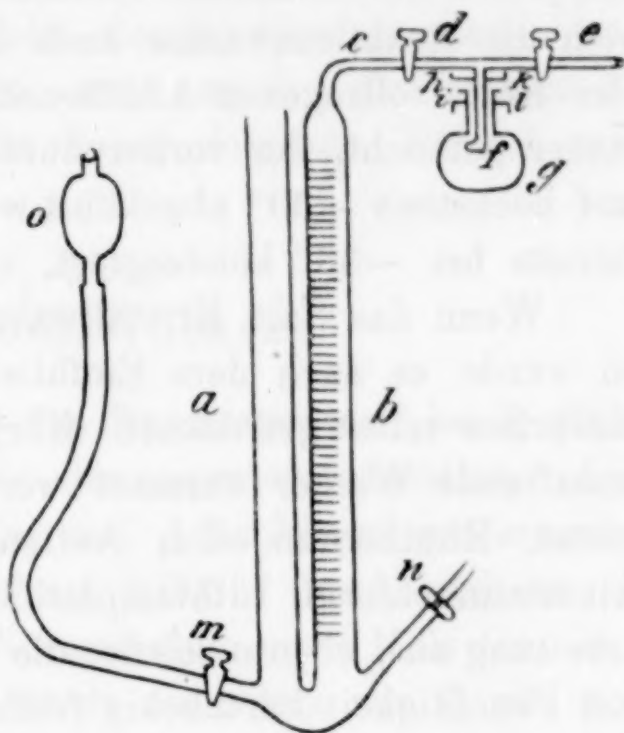


Fig. 1.

daß Luft aus *a* nach *b* hätte hinübertreten können. Wenn das Gasvolum über Nacht um weniger als 1 ccm abgenommen hatte, sah ich den Versuch für beendet an.

Das Ammoniak wurde immer einer Bombe entnommen und in zwei Türmen, die Natronkalk und Kali enthielten, getrocknet. War das Salz lichtempfindlich, so wurde das es enthaltende Kölbchen mit schwarzem Papier umwickelt. Um Zusammenballen der Substanz während der Reaktion zu verhindern, habe ich sie stets mit der doppelten bis dreifachen Gewichtsmenge Glaspulver gemischt, so daß sich die Reaktionswärme auch auf mehr Materie verteilte. Bei in der Kälte vollzogenen Additionen wurde das Kölbchen zur Hälfte in Äther getaucht, der vorher durch Einwerfen von fester Kohlensäure auf höchstens -30° abgekühlt worden war, weil das Ammoniak sich bereits bei -33° kondensiert.

Wenn das Salz Kristallwasser enthielt oder hygroskopisch war, so wurde es nach dem Einfüllen und Mischen mit Glaspulver im Kölbchen selbst getrocknet. Körper, die beim Erwärmen durch das anhaftende Wasser zersetzt werden, wie Palladiumnitrat, Uranyl-nitrat, Rhutheniumjodid, Antimon-, Wismut- und Thoriumchlorid, Aluminiumchlorid, Lithiumplatinchlorid schieden daher aus der Bearbeitung aus, ebenso solche, die selbst bei hoher Temperatur Spuren von Feuchtigkeit hartnäckig festhalten, wie Chlorblei und Bleiplatinchlorid. Viele Salze verlieren, obgleich von Haus aus oder nach Vertreiben ihres Kristallwassers stark hygroskopisch, diese Eigenschaft nach Addition von Ammoniak vollständig. Das hygroskopische Verhalten ist nämlich Betätigung von Affinitätsresiduum gegenüber dem in der Luft schwebenden Wasserdampfe. Sobald aber die Nebenvalenzen durch Ammoniak abgesättigt sind, können sie nicht mehr gegenüber der Feuchtigkeit der Atmosphäre zur Wirkung kommen. Die beiden in dieser Beziehung merkwürdigsten Fälle seien angeführt. Manganplatinchlorid, das einmal bei 150° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden war, aber erst bei 180° alles Kristallwasser abgibt, also noch Wasser enthielt; zeigte nach dem Stehen im Vakuum 6 statt 7 behaltene Moleküle Ammoniak an, da es außer diesem Gase noch etwas Wasser abgegeben hatte. Das Ammoniakat hatte also im Vakuum bei Zimmertemperatur jenen Rest Wasser verloren, den das Salz selbst noch bei 150° festgehalten hatte. Platinbromid, das infolge Wasseranziehung bei der ersten Addition ein zu hohes Resultat geliefert hatte, zeigte bei der zweiten Addition (Wiederaufnahme jenes Teiles

Ammoniak, den es in vacuo abgegeben hatte), genau den erwarteten Wert.

Um das addierte Gasvolumen zu erhalten, subtrahierte ich von dem Anfangsniveau des Quecksilbers in der graduierten Röhre dessen Endniveau, sowie die zum Ausfüllen jenes Vakuums nötige Ammoniakmenge, das sich vor der Reaktion in der Kapillare zwischen d und e und im Kölbchen g hergestellt hatte. Um hieraus die Molekülzahl zu berechnen, habe ich V_t auf Normaltemperatur und -druck reduziert und das so erhaltene V_o durch das Normalvolum jener Ammoniakmenge dividiert, welche dieselbe Gewichtsmenge des verwendeten Salzes absorbiert hätte, wenn es die Molekülzahl 1 besäße. Allen Berechnungen wurde daher folgende Formel zugrunde gelegt:

$$x = \frac{V_o \cdot m}{22.42 s} = \frac{V_t \cdot b \cdot m}{760(1 + 0.00367 t) 22.42 s},$$

worin x die gesuchte Molekülzahl, b den Barometerstand bei Beginn der Addition, m das Molekulargewicht des angewandten Salzes, t die Temperatur am Anfang des Versuchs und s die hierzu genommene Substanzmenge in Milligramm bezeichnet, 0.00367 der Ausdehnungskoeffizient der Gase und 22.42 das Normalvolum eines Mols Gas ist. Bei Versuchen in tiefer Temperatur wurde außerdem von V_t ein der Volumkontraktion infolge der Temperaturerniedrigung entsprechender Betrag vorher abgezogen.

Es soll auch nicht verschwiegen werden, mit welchen Fehlerquellen diese im allgemeinen bequeme und genaue Methode behaftet ist. Da der Druck im Vakuum, wie oben erwähnt, zwischen 7 bis 17 mm variiert, so wechselt auch das Volumen des in dasselbe einströmenden Ammoniaks um einige Zehntel Kubikzentimeter. Bei Beendigung eines Versuchs herrschte eine andere Temperatur und ein anderer Barometerstand als an dessen Beginn, besonders wenn sich derselbe über mehrere Tage erstreckte und der verbleibende Rest an Gas nicht gering war. Wenn der Fehler bei einer Addition 3% überstieg, so wurde sie wiederholt. Das Trocknen der Salzmenge sah ich dann als beendet an, wenn im Vakuum über Nacht oder nach mehreren Stunden Erhitzens die Gewichtsabnahme weniger als $\frac{1}{2}$ mg betrug. Dieselbe Gewichts Differenz war auch für die Vakuumversuche maßgebend, bei denen den im Eudiometer gebildeten Ammoniakaten das Gas ganz oder teilweise im luftleer gepumpten Exsikkator entzogen wurde.

Kupfersalze.

1. Kupferchlorür

wurde aus Kupferchlorid durch Reduktion mit schwefliger Säure in salzsaurer Lösung frisch dargestellt und bei 160° getrocknet. Es ist weiß, nach der Addition, die langsam verlief, dunkeloliv und bleibt es auch in vacuo. Bisher war nur CuClNH_3 bekannt, das RITTHAUSEN¹ durch Erhitzen einer kaltgesättigten Salmiaklösung mit Kupferspähen bis nahe zum Sieden hergestellt hat.

0.0903 g Salz addierten bei 15° und 755.5 mm 64.5 ccm = 2.955 Mol., behielten davon 0.0210 g = 1.223 Mol. in vacuo und addierten darauf von neuem bei $17\frac{1}{2}^{\circ}$ und 762.5 mm 40.6 ccm = 1.868 Mol.

2. Kupferbromür.

Das käufliche Salz wurde bei 150° getrocknet. Es ist graugrün und nach der schnell verlaufenden Absorption grau.

0.2291 g Subst. absorbierten bei 19° und 768 mm 117.3 ccm = 3.081 Mol., behielten in vacuo 0.0274 g = 1.010 Mol. und addierten nachdem bei $20\frac{1}{2}^{\circ}$ und 768 mm 78.2 ccm = 2.054 Mol.

3. Kupferjodür

wurde durch Fällern einer Kupferchloridlösung mit Jodkalium dargestellt und bei 120° getrocknet. Es ist weiß und nach der Addition, die sich in wenigen Stunden vollzieht, graugrün.

I. 0.0982 g Subst. addierten bei $18\frac{1}{2}^{\circ}$ und $729\frac{1}{2}$ mm 38.9 ccm = 3.027 Mol. und gaben im Vakuum alles Gas ab.

II. 0.1406 g Salz addierten bei 16° und 729 mm 54.2 ccm = 2.969 Mol. und verloren in vacuo alles Ammoniak.

4. Kupfercyanür.

Das käufliche Salz wurde bei 100° getrocknet und veränderte während der rasch verlaufenden Reaktion seine Farbe nicht.

I. 0.5609 g Salz addierten bei 16° und 765 mm 62.7 ccm = 0.424 Mol., und zeigten nach Stehen in vacuo eine Gewichtszunahme von 0.0649 g = 0.609 Mol.

II. 0.1966 g Salz addierten bei 17° und $756\frac{1}{2}$ mm 29.2 ccm = 0.556 Mol. und behielten im luftleeren Raume 0.0212 g = 0.566 Mol.

¹ Journ. prakt. Chem. 59, 369.

5. Kupfernitrat

läßt sich von seinem Kristallwasser weder im Vakuum, noch durch Erhitzen ohne Zersetzung befreien. Ich stellte daher nach PFEIFFER¹ das Chinolinadditionsprodukt, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$, dar, das bei Hinzutritt von Ammoniak Chinolin abspaltet und ein Ammoniakat bildet. Die kornblumenblaue Farbe des Chinolats bleibt während der langsam verlaufenden Umsetzung erhalten. Bisher war nur das von NEWMAN¹ erhaltene $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ bekannt.

0.1935 g des Chinolin-Kupfernitrats addierten bei 18° und 755¹/₂ mm 52.2 ccm = 4.999 Mol. Von einem Vakuumversuch mußte infolge des ausgeschiedenen Chinolins Abstand genommen werden. Der Inhalt des Kölbchens wurde danach ausgeäthert, der Äther hinterließ nach dem Abdampfen Chinolin.

Silbersalze.

6. Silberchlorid

wurde aus Silbernitrat und Salmiak dargestellt und bei 100° getrocknet.

I. 0.0813 g Subst. addierten bei 22° und 754 mm 21.8 ccm = 1.576 Mol. bei Zimmertemperatur, weitere 21.05 ccm = 1.522 Mol. beim Eintauchen des Kölbchens in -10° kalten Äther, gaben die letztere Hälfte des aufgenommenen Gases allmählich ab, sobald sich der Äther über 3° hinaus erwärmte, und verloren den Rest desselben im luftleeren Raume.

II. 0.0562 g Subst. addierten bei 22° und 752 mm 15.55 ccm = 1.622 Mol. bei Stubenwärme, weitere 15.45 ccm = 1.611 Mol. in der Kälte.

Ziemlich schnelle Addition. Der violette Stich, den das Salz vorher infolge Belichtung angenommen hatte, verschwand während der Gasaufnahme.

7. Silberbromid

wurde aus Silbernitrat und Bromkalium dargestellt und bei 100° getrocknet. Das schwach grüngelbe Salz wurde während der ziemlich rasch verlaufenden Addition schwach rosa.

I. 0.1010 g Subst. addierten bei 23° und 757¹/₂ mm 19.15 ccm = 1.462 Mol. bei Zimmertemperatur, weitere 13.2 ccm = 1.008 Mol. in der Kälte, fingen letzteren Teil des Gases abzuspalten an, sobald

¹ Z. anorg. Chem. 48, 109.

sich der Äther über 2° erwärmte, und verloren den Rest desselben in vacuo.

II. 0.0884 g Salz addierten bei $26\frac{1}{2}^{\circ}$ und 758 mm 17.25 ccm = 1.488 Mol. bei Stubenwärme, weitere 13.75 ccm = 1.185 Mol. in der Kälte.

8. Silberjodid

wurde aus Silbernitrat und Jodkalium dargestellt und bei 100° getrocknet. Die gelbe Farbe des Salzes machte während der sehr schnell verlaufenden Addition einem reinen Weiß Platz, kehrte aber im Vakuum bald wieder zurück.

I. 0.0677 g Subst. addierten bei 22° und 757 mm 3.95 ccm = 0.564 Mol., gaben es aber in vacuo nach wenigen Stunden wieder ab.

II. 0.3298 g Salz addierten bei 23° und 757 mm 18.3 ccm = 0.534 Mol.

9. Silbercyanat

wurde im Vakuum getrocknet. Das Ammoniakat ist schon von WÖHLER¹ 1824 isoliert, aber nicht analysiert worden. Ziemlich langsame Reaktion.

0.0772 g Subst. addierten bei 25° und 754 mm 13.55 ccm = 1.067 Mol., verloren es aber in vacuo über Nacht.

10. Silberrhodanid

wurde aus Silbernitrat und Rhodankalium dargestellt. Eine Verbindung von Silbernitrat mit nur einem Molekül Ammoniak ist bereits von GINTL und unabhängig von diesem von W. WEITH² in wässriger Lösung erhalten worden. Schnelle Addition.

I. 0.0974 g Subst. addierten bei $13\frac{1}{2}^{\circ}$ und 767 mm 29.3 ccm = 2.200 Mol., verloren es aber im Vakuum über Nacht.

II. 0.0632 g Subst. addierten bei 15° und 759 mm 19.1 ccm = 2.148 Mol.

Bei tiefer Temperatur wurde von neuem Gas addiert, mir gelang es jedoch nicht, eine konstante ganze Molekülzahl zu erhalten.

11. Silbernitrat

wurde bei 120° getrocknet und bleibt während der unter großer Wärmeentwicklung schnell verlaufenden Addition weiß, ist aber danach aufgedunsen. Bisher war nur das meinem Vakuumammoniakat

¹ Berzelius Jahresbericht 3, 79; 1869, 316.

² Ztschr. f. Chem. von BEILSTEIN, FITTIG und HÜBNER 1869, 380.

entsprechende $\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ bekannt, das REYCHLER¹ in wässriger Lösung dargestellt hat.

I. 0.2129 g Salz addierten bei 17° und 747 mm 89.8 ccm = 2.959 Mol., behielten davon in vacuo 0.0427 g = 2.005 Mol. und absorbierten von neuem bei 18° und 734 mm 29.8 ccm = 0.961 Mol.

II. 0.1114 g Subst. addierten bei $16\frac{1}{2}^\circ$ und 761 mm 44.8 ccm = 2.879 Mol., behielten davon 0.0216 g = 1.939 Mol. in vacuo und nahmen von neuem bei $16\frac{1}{2}^\circ$ und 759 mm 15.6 ccm = 1.000 Mol. auf.

Goldsalze.

12. Kaliumgoldchlorid

wurde bei $130-140^\circ$ getrocknet und dadurch von Kristallwasser und Salzsäure befreit. Das gelbe Salz ist nach der langsam verlaufenden Addition orange.

I. 0.1076 g Salz addierten bei $14\frac{1}{2}^\circ$ und 745 mm 21.25 ccm = 3.101 Mol. und gaben es im Vakuum wieder ab.

II. 0.1115 g Subst. addierten bei 14° und 748 mm 21.95 ccm = 3.108 Mol.

13. Kaliumgoldrhodanür

wurde vorher bei 80° getrocknet. Eine Verbindung von Goldrhodanür mit nur 1 Mol. Ammoniak ist schon von CLEVE² in wässriger Lösung erhalten worden. Das ziegelrote Salz ist nach der langsam verlaufenden Addition braun.

I. 0.0838 g Subst. addierten bei 25° und 753 mm 28.4 ccm = 4.850 Mol., hielten 0.0084 g = 2.077 Mol. in vacuo fest und absorbierten danach 17.04 ccm = 2.910 Mol. bei $24\frac{1}{2}^\circ$ und 754 mm.

II. 0.0818 g Subst. addierten bei 26° und 746 mm 28.35 ccm = 4.879 Mol., behielten davon im Vakuum 0.0082 g = 2.077 Mol. und addierten darauf bei 24° und 745 mm 18.5 ccm = 3.202 Mol.

14. Kaliumgoldrhodanid

wurde nach der Vorschrift von CLEVE² aus Goldchlorid und Cyankalium dargestellt und durch Lösen des Niederschlages in der Wärme und darauffolgendes Erkaltenlassen umkristallisiert. Für das Vakuumammoniakat konnte eine konstante Molekülzahl erhalten werden, im Eudiometer schwankte jedoch die Zahl der addierten

¹ Journ. de chim. phys. 1, 345.

² Ztschr. f. Chem. 1865, 412.

Moleküle mit der Temperatur, und zwar in dem Sinne, daß sie mit deren Fallen ständig zunahm.

I. 0.0592 g Subst.: 0.0085 g = 3.954 Mol. NH_3 .

II. 0.0494 g Subst.: 0.0070 g = 3.903 Mol. NH_3 .

Zinksalz.

15. Zinksulfatmonohydrat

wurde dargestellt durch Erhitzen des Heptahydrats, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, auf 120° . Langsame Reaktion. Die Abweichung von der Regel $a = b + c$ ($a - b = 6 - 2 = 4$, aber $c = 2$) ist wohl durch folgende Zersetzung zu erklären: $2(\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_3) = \text{Zn}(\text{OH})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3$. Da letzterer Körper bei der zweiten Addition wieder 4 Mol. aufnimmt, um $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ zu bilden, er aber nur die Hälfte der Gesamtmenge ausmacht, so werden scheinbar nur 2 Mol. NH_3 addiert.

I. 0.1393 g Subst. addierten bei 17° und 742 mm 109.3 ccm = 5.777 Mol., behielten in vacuo 0.0286 g = 2.170 Mol. und absorbierten danach bei 17° und $751\frac{1}{2}$ mm 33.3 ccm = 1.782 Mol.

II. 0.1417 g Subst. addierten bei $15\frac{1}{2}^\circ$ und 752 mm 110.8 ccm = 5.864 Mol., behielten in vacuo 0.0282 g = 2.103 Mol. und addierten nachdem von neuem bei 20° und $766\frac{1}{2}$ mm 33.5 ccm = 1.779 Mol.

Das letzte Molekül Kristallwasser verliert das Zinksulfat erst bei 240° , so daß dann für das Kölbchen die Gefahr des Zerspringens drohte; daher mußte ich von einem Versuche mit wasserfreiem Zinksulfat Abstand nehmen.

Quecksilbersalze.

16. Kaliumquecksilberjodid

wurde, weil beim Erhitzen Quecksilberjodid in Spuren fortsublimiert, in vacuo getrocknet. Das hellgelbe Salz ist nach der mit mäßiger Schnelligkeit verlaufenden Absorption weiß und wird danach im luftlegren Raume rot.

0.4617 g Subst. addierten bei $26\frac{1}{2}^\circ$ und 747.2 mm 30.15 ccm = 2.051 Mol. und gaben in vacuo alles Gas bereits nach 7 Stunden wieder ab.

17. Bariumquecksilberjodid

wurde in vacuo getrocknet, wobei es aus der gelben in die rote Modifikation übergang. Nach der ziemlich schnell verlaufenen Addition war es weiß.

I. 0.3401 g Subst. absorbierten bei 20° und 745 mm 78.2 ccm = 7.916 Mol. und gaben das Gas nach mehreren Nächten im Vakuum wieder ab.

II. 0.3765 g Salz addierten bei 24° und 750 mm 89.0 ccm = 8.077 Mol.

18. Cupromercurijodid.

Das käufliche Salz wurde im Vakuum getrocknet. Der dunkelrote Körper wird bei der ersten Addition dunkelgrün, in vacuo kupferrot und bei der zweiten Addition braun. Die erste Portion des Salzes, welche ich der Absorption unterwarf, absorbierte während eines Tages und zweier Nächte nur 0.330 Mol., setzte also dem Eindringen der Gasmoleküle in ihr molekulares Gebäude starken Widerstand entgegen.

I. 0.3928 g Salz addierten bei 18° und 764 mm 58.35 ccm = 3.631 Mol., behielten in vacuo 0.0227 g = 1.975 Mol. und absorbierten von neuem 99.0 ccm = 6.180 Mol. bei 16° und 761 mm.

II. 0.3027 g Subst. addierten bei 16° und $766\frac{1}{2}$ mm 41.1 ccm = 3.352 Mol., behielten in vacuo 0.0174 g = 1.965 Mol. und nahmen danach von neuem 75.65 ccm = 6.099 Mol. bei $19\frac{1}{2}^{\circ}$ und $766\frac{1}{2}$ mm.

19. Cadmiummercurijodid.

Der käufliche Körper wurde beim II. Versuche in vacuo, beim I. bei 130° getrocknet. Das orangegelbe Salz wird während der schnell verlaufenden Addition weiß, im luftleeren Raume mit fortschreitendem Gasverluste grüngelb, gelb und orangegelb und ist nach der zweiten Addition wieder weiß. $a < (b + c)$.

I. 0.6786 g Subst. addierten bei 18° und 773 mm 110.9 ccm = 5.706 Mol., hielten davon nach monatelangem Stehen im Vakuum 0.0317 g = 2.255 Mol. fest und addierten danach bei 18° und $746\frac{1}{2}$ mm 125.5 ccm = 6.233 Mol.

II. 0.2602 g Salz addierten bei 18° und 753.5 mm 13.4 ccm = 1.753 Mol., behielten nach vierwöchigem Stehen in häufig erneuertem Vakuum 0.0117 g = 2.171 Mol. und absorbierten nachher bei 24° und $768\frac{1}{2}^{\circ}$ 47.9 ccm = 6.262 Mol.

20. Merkurirhodanid

wurde nach der Vorschrift von HERMES¹ dargestellt, jedoch nahm ich als Ausgangsmaterial statt Merkurinitrat das in Wasser glatt

¹ Pogg. Ann. 56, 63.

lösliche Acetat und als Kristallisationsmittel nicht Wasser, sondern Alkohol, worin sich das Salz leichter löst. Bisher kannte man nur das von FLEISCHER¹ durch Einwirkung von gelbem Quecksilberoxyd auf eine heiße, wässrige Lösung von Rhodanammonium entstehende Ammoniakat, $4\text{Hg}(\text{SCy})_2 \cdot 6\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dem von EHRENBURG² die auch in BEILSTEIN'S Handbuch übergegangene falsche Formel $4\text{Hg}(\text{SCy})_2 \cdot 6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zuerteilt wurde. Mein Ammoniakat unterscheidet sich von seinem weißen Salze durch einen gelben Stich. Stets war das Quecksilberniveau erst nach mehreren Nächten konstant.

0.1041 g Subst. addierten bei $22\frac{1}{2}^\circ$ und 752 mm 32.15 ccm = 3.980 Mol., behielten davon im evakuierten Exsikkator 0.0058 g = 1.036 Mol. und absorbierten von neuem bei 23° und 757 mm 24.2 ccm = 3.001 Mol.

21. Merkuriacetat.

Das käufliche Präparat wurde im Vakuum getrocknet und bekam während der ziemlich langsam verlaufenden Addition einen Stich ins Blaue.

0.0993 g Subst. addierten bei 22° und 748 mm 30.2 ccm = 3.929 Mol., behielten in vacuo über Nacht 0.0108 g = 2.082 Mol. und nahmen danach bei 20° und 751 mm 14.95 ccm = 1.966 Mol. auf.

22. Merkuripropionat.

Um das obige Resultat zu stützen, habe ich die Verbindung des Quecksilbers mit der nächst höheren Fettsäure, der Propionsäure, derart dargestellt, daß ich frischgefälltes Quecksilberhydroxyd in überschüssige Propionsäure eintrug, das entstandene Salz scharf absaugte und umkristallisierte. An seinem Schmelzpunkte³ (110°) erkannte ich seine Reinheit. Ziemlich schnelle Reaktion.

I. 0.0945 g Subst. absorbierten bei 16° und 768 mm 25.4 ccm = 3.959 Mol., behielten davon in vacuo 0.0097 g = 2.090 Mol. und addierten dann bei 14° und 742 mm 13.9 ccm = 2.108 Mol.

II. 0.1174 g Subst. addierten bei $14\frac{1}{2}^\circ$ und $766\frac{1}{2}$ mm 31.45 ccm = 3.959 Mol., hielten dann in vacuo 0.0111 g = 1.924 Mol.

¹ *Ann. d. Chem.* 179, 227.

² *Journ. prakt. Chem.* [2] 30, 62.

³ Nach RENARD, *Compt. rend.* 104, 916, der aber das Salz nach einer anderen Methode dargestellt hatte.

fest und addierten nachdem wieder 16.5 ccm = 2.075 Mol. bei 14° und 764¹/₂ mm.

Chromsalz.

23. Chromchlorür

wurde im Vakuum getrocknet. Es ist weiß und nach der in einer Stunde zur Volumkonstanz führenden Addition grünblau; im luft-leeren Raume wird das Ammoniakat tiefblau.

I. 0.0760 g Subst. addierten bei 16° und 760¹/₂ mm 85.0 ccm = 5.839 Mol.

II. 0.0549 g Salz absorbierten bei 14° und 754¹/₂ mm 62.0 ccm = 5.856 Mol., behielten davon in vacuo 0.0229 g = 3.021 Mol. und addierten nachher bei 15° und 761¹/₂ mm 29.6 ccm = 2.812 Mol.

Uransalze.

24. Urantetrachlorid

wurde im Vakuum getrocknet. Da sehr hygroskopisch, wurde es stets sehr schnell aus dem Präparatengläse ins Kölbchen übergefüllt. Es ist laubgrün und nach der schnell unter starker Wärmeentwicklung verlaufenden Reaktion schwarz.

0.2017 g Subst. addierten bei 16¹/₂° und 739.6 mm 38.3 ccm = 2.958 Mol. und behielten in vacuo 0.0252 g = 2.797 Mol.

25. Uranylchlorid

wurde im Vakuum getrocknet. Es ist hellgelb und nach der ziemlich schnell verlaufenden Addition orange. Bisher war nur das isomere Einlagerungssalz, $\text{UO}_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, bekannt, das beim Einleiten von Ammoniak in eine ätherische Lösung von Uranylchlorid ausfällt.

I. 0.2699 g Subst. addierten bei 25° und 757 mm 37.3 ccm = 2.921 Mol., behielten im Vakuum 0.0160 g = 1.191 Mol. und absorbierten von neuem bei 21¹/₂° und 747.2 mm 18.5 ccm = 0.952 Mol.

II. 0.1585 g Salz addierten bei 19° und 753¹/₂ mm 24.4 ccm = 2.173 Mol., hielten davon 0.0080 g = 1.008 Mol. im Vakuum fest und addierten danach 0.888 Mol. = 9.9 ccm bei 19¹/₂° und 759 mm.

Mangansalze.

26. Manganchlorür

ist rosa, nach dem Trocknen bei 160° weiß und nach der langsam verlaufenden Addition von unveränderter Farbe, aber viel voluminöser. $\text{MnCl}_2 \cdot \text{NH}_3$ ¹ wurde schon von ROSE¹ dargestellt.

0.0748 g Salz addierten bei 17° und 749 $\frac{1}{2}$ mm 84 $\frac{1}{2}$ ccm = 5.889 Mol., behielten in vacuo 0.0217 g = 2.151 Mol. und absorbierten danach 54.3 ccm = 3.790 Mol. bei 15 $\frac{1}{2}^{\circ}$ und 746 mm.

27. Manganjodür

wurde 10 Tage lang in vacuo getrocknet, da es schon bei 80° Jod entwickelt. Das rotbraune Salz absorbiert schnell und unter großer Wärmeentwicklung das Gas, ist danach weiß und aufgedunsen und wird im Vakuum hellbraun, nimmt aber trotz Verlustes von 1 Mol. kein Ammoniak mehr auf, was von Zersetzung herrühren muß. Um zu beweisen, daß dieselbe nicht während der Gasabsorption, trotz deren Bildungswärme, sondern erst in vacuo eingetreten ist, leitete ich noch über in einem Schiffchen befindliches Manganjodür eine Stunde lang Ammoniak und dann Luft, löste das gebildete Ammoniakat in Salzsäure auf und bestimmte das Ammoniak nach KIELDAHL.

1.5497 g MnJ_2 : 293.0 ccm $\frac{1}{10}$ norm.-HCl, also 5.844 Mol. NH_3 .

0.1329 g Subst. addierten bei 18 $\frac{1}{2}^{\circ}$ und 734 mm 64.1 ccm = 6.013 Mol., behielten in vacuo 0.0375 g = 5.129 Mol. und absorbierten danach nur Spuren von Gas.

28. Manganosulfat

wurde gemäß der Vorschrift W. SCHIEBERS² bei 300° (Thermometer im Sandbade) getrocknet, war danach ganz weiß und nach der langsam verlaufenen Addition aufgedunsen. Das durch Trocknen bei 160° erhaltene Monohydrat $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ addiert nur 5 Mol. Ammoniak: Ein Beispiel für die gleichwertige Vertretung von einem Molekül Kristallwasser durch ein Molekül Ammoniak.

I. 0.0597 g Mangansulfat addierten bei 19 $\frac{1}{2}^{\circ}$ und 755.8 mm 56.0 ccm = 5.850 Mol., behielten im Vakuum 0.0128 g = 1.904 Mol. und absorbierten von neuem bei 23° und 755 mm 37.4 ccm = 3.866 Mol.

¹ Pogg. Ann. 20, 148.

² Monatsh. d. Chem. 19, 280.

II. 0.0547 g Mangansulfat-Monohydrat addierten bei 17° und 742 mm 43.8 ccm = 4.957 Mol., behielten in vacuo 0.0116 g = 1.884 Mol. und nahmen von neuem bei 16° und 747 mm 26.8 ccm = 3.063 Mol. auf.

Eisensalze.

29. Ferrosulfat-Monohydrat.

Behufs dessen Darstellung wurde Eisenvitriol bis zur Gewichtskonstanz bei 115° erhitzt, so daß er 6 Mol. Wasser verlor und eine schwachgelbe Farbe annahm. Das Monohydrat ist nach der schnell verlaufenden Addition rotbraun. Bei der zweiten Addition werden statt der zwei verlorenen weniger Moleküle Gas absorbiert, was wohl ebenso wie beim Zinksulfat-Monohydrat von Zersetzung herührt.

I. 0.1261 g Salz absorbierten bei 16° und $756\frac{1}{2}$ mm 70.6 ccm = 4.005 Mol., hielten davon 0.0234 g = 1.856 Mol. in vacuo fest und addierten danach 19.0 ccm = 1.073 Mol. bei 17° und $751\frac{1}{2}$ mm.

II. 0.1033 g Subst. addierten bei 15° und 752 mm 60.05 ccm = 2.140 Mol., behielten im luftleeren Raume 0.0213 g = 2.062 Mol. und addierten danach bei 16° und $759\frac{1}{2}$ mm 21.9 ccm = 1.520 Mol.

Ferro- und Ferricyanide.

Jedes Ferrocyanid wurde aus Ferrocyankalium und dem Chlorid des einzuführenden Schwermetalls, jedes Ferricyanid aus Ferricyanalkalium und dem entsprechenden Chlorid dargestellt und im Vakuum getrocknet, denn in der Wärme zersetzen sich alle Cyanide und geben danach zu niedrige Molekülzahlen. Zersetzung trat auch bei mehreren Ammoniakaten dieser Salze beim Stehen in vacuo auf, so daß c kleiner als $a - b$ ausfiel. Ferricyangold ließ sich nicht darstellen; wenn man Lösungen von Goldchlorid und Ferricyanalkalium miteinander mischt, so kristallisiert beim Eindunsten Aurichlorid unverändert wieder aus. Von der Untersuchung der Nitroprussidsalze der Schwermetalle mußte ich Abstand nehmen, da diese noch bei 100° Wasser zurückhalten und bei höherer sich zersetzen, ebenso von Versuchen mit Ferro- und Ferrirhodaniden, da in diesen beiden Reihen schon die Alkaliglieder wenig beständig sind.

30. Ferrocyanzink.¹

Addition ziemlich langsam; die weiße Farbe bleibt hierbei unverändert. $c < (a - b)$.

¹ Vgl. $\text{Zn}_2\text{FeCy}_6 \cdot 6\text{NH}_3 \cdot 2\text{aq.}$ bei TISSIER, *Compt. rend.* 45, 232.

I. 0.1192 g Subst. addierten bei 14° und 767 mm 55.4 ccm = 7.037 Mol. und behielten in vacuo 0.0047 g = 0.818 Mol.

II. 0.1137 g Subst. absorbierten bei 16° und 775 mm 54.3 ccm = 7.037 Mol. und behielten in vacuo 0.0055 g = 0.976 Mol.

31. Ferrocyanmangan.

Das weiße Salz erscheint nach der langsam verlaufenden Addition unverändert. $c < (a - b)$.

0.1942 g Subst. absorbierten bei 23° und 742 mm 42.35 ccm = 1.946 Mol.

32. Ferrocyanadmium.

Der blaue Stich, den das Salz vorher hatte, machte während der schnell verlaufenden Addition einem reinen Weiß Platz. Auch hier ist $c < (a - b)$.

I. 0.1649 g Subst. addierten bei $19\frac{1}{2}^{\circ}$ und 750 mm 63.4 ccm = 6.901 Mol. und behielten in vacuo 0.0071 g = 1.110 Mol.

II. 0.2054 g addierten 79.05 ccm = 6.857 Mol. bei 22° und 751 mm und hielten nachher im Vakuum 0.0096 g = 1.201 Mol. fest.

III. 0.1490 g Salz absorbierten bei 19° und 745 mm 58.7 ccm = 7.034 Mol.

33. Ferrocyan kobalt.

Die Addition an das frische Salz vollzog sich auffallend langsamer als an das Vakuumammoniakat. Das schwarzblaue Salz ist danach schokoladebraun.

0.2098 g Salz addierten bei 23° und 748.7 mm 46.7 ccm = 2.977 Mol., behielten im Vakuum 0.0123 g = 1.138 Mol. und absorbierten danach bei 22° und 750.4 mm 29.6 ccm = 1.898 Mol.

34. Ferrocyan nickel.

Das grüne Salz ist nach der sich über eine Woche ausdehnenden Addition schwachblau. Bisher war nur $\text{Ni}_2\text{FeCy}_6 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot 4\text{aq.}^1$ bekannt. $c < (a - b)$.

I. 0.2070 g Subst. addierten bei 18° und 755 mm 66.5 ccm = 7.260 Mol. und gaben in vacuo alles Gas ab.

II. 0.1625 g Subst. addierten bei $16\frac{1}{2}^{\circ}$ und 774 mm 82.65 ccm = 7.173 Mol. und gaben in vacuo nicht nur alles Gas, sondern auch noch die letzten Spuren Wasser ab.

III. 0.2532 g Subst. addierten bei 21° und 746.8 mm 129.3 ccm = 6.844 Mol.

¹ REYNOSO, *Jahresb.* 1850, 358. — GINTL, *Jahresb.* 1868, 305.

35. Ferricyanzink.

Das graue Salz ist während der während einer Nacht zu Ende gehenden Reaktion hellgrau. c weit kleiner als $a - b$, b auch eine wechselnde Größe.

0.1249 g Salz addierten bei $20\frac{1}{2}^{\circ}$ und 753.4 mm 57.8 ccm = 11.80 Mol.

36. Ferricyanmangan.

Das hellbraune Salz ist nach der langsamen Addition oliv. $c < a$; $b = 0$.

I. 0.1493 g Salz addierten bei 20° und 750 mm 37.5 ccm = 6.066 Mol. und geben in vacuo alles Gas ab.

II. 0.1452 g Salz addierten bei $21\frac{1}{2}^{\circ}$ und 750 mm 37.2 ccm = 6.113 Mol.

37. Ferricyankupfer

addiert sehr langsam. Die Olivfarbe des Salzes geht hierbei in Laubgrün und im Vakuum in Rotbraun über, was ebenso wie die schwankenden Werte für b und c auf Zersetzung hinweist.

I. 0.2342 g Subst. absorbierten bei 18° und 759 mm 146.5 ccm = 16.07 Mol.

II. 0.0719 g Salz addierten bei 14° und 775 mm 44.6 ccm = 16.49 Mol.

38. Ferricyancadmium

ist hellgelb und nach der in einer Stunde sich vollziehenden Addition tiefgelb. WYRUBOW¹ erwähnt einen Körper $\text{Cd}_3\text{Fe}_2\text{Cy}_{12} \cdot 6\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. $c < a - b$.

0.0907 g Salz addierten bei 21° und 748.2 mm 35.65 ccm = 12.21 Mol.

39. Ferricyankobalt.

Das dunkelbraune Salz ist nach der mäßig schnell verlaufenden Absorption schokoladebraun.

0.1311 g Subst. addierten bei 21° und 754 mm 38.5 ccm = 7.816 Mol., behielten 0.0181 g = 4.882 Mol. in vacuo und absorbierten darauf 16.9 ccm = 3.181 Mol. bei 20° und 750.9 mm.

40. Nitroprussidnatrium.

Das in Kristallen dunkelrote, als Pulver hellrote Salz wurde durch Erhitzen auf 160° von seinen 4 Mol. H_2O befreit und war nach der langsam verlaufenen Addition ockerbraun.

¹ Ann. chim. phys. [5] 10, 413.

0.2735 g Salz addierten bei $16\frac{1}{2}^{\circ}$ und 761.5 mm 45.1 ccm = 1.823 Mol., behielten davon in vacuo 0.0188 g = 1.061 Mol. und addierten von neuem bei 16° und $761\frac{1}{2}$ mm 24.3 ccm = 0.984 Mol.

Nickelsalze.

41. Nickelrhodanür

verlor durch Trocknen bei 150° sein $\frac{1}{2}$ Mol. Kristallwasser. Das grüne Salz ist nach der langsam verlaufenden Addition hellblau. Bekannt war bisher nur $\text{Ni(SCy)}_2 \cdot 4\text{NH}_3$, das MEITZENDORFF¹ in wässriger Lösung darstellte und als an der Luft nicht haltbar beschreibt.

0.0368 g Subst. addierten bei 28° und 759 mm 31.6 ccm = 5.926 Mol., behielten davon in vacuo 0.0102 g = 2.849 Mol. und addierten danach bei 22° und 756 mm 14.85 ccm = 2.885 Mol.

42. Nickeldithionat.

Wenn man in eine wässrige Lösung dieses Salzes Ammoniak einleitet, so nimmt es 6 Mol. dieses Gases auf. Wenn ich das so bereitete Ammoniakat auf 100° erhitzte oder längere Zeit im Vakuum stehen ließ, so verlor es 2 Mol., die es im Eudiometer nachher wieder schnell aufnahm. Erhitzen war wirksamer.

I. 0.5211 g Subst. verloren nach mehrstündigem Erhitzen auf 100° 0.0598 g.

II. 0.5219 g Subst. verloren nach 14tägigem Stehen im Vakuum bei häufiger Erneuerung desselben 0.0531 g.

$\text{NiS}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{NH}_3$.	Ber.	2NH_3	= 10.60 %.
	Gef. I.	11.49 %	= 2.165 Mol.
	II.	10.17 „	= 1.919 „

III. 0.0959 g Subst., die vorher durch Erhitzen auf 100° 2 Mol. verloren hatten, addierten bei 23° und $755\frac{1}{2}$ mm 17.95 ccm = 2.190 Mol.

Kobaltsalze.

43. Kobaltcyanür

wurde aus Cyankalium und Kobaltacetat dargestellt und durch Erhitzen auf 280° getrocknet. Es wurde danach zur Addition ver-

¹ Pogg. Ann. 56, 63.

wendet, da es sehr hygroskopisch ist und seine dunkelblaue Farbe sogar während des Wägens verblaßt, wenn ich das Kölbchen nicht durch einen Kork verschloß. Das Gasvolum wurde nach der langsam verlaufenen Addition abgelesen, während das Kölbchen in $+10^{\circ}$ kalten Äther tauchte, da oberhalb dieser Temperatur Dissoziation des Ammoniakats eintritt. Dasselbe ist graugrün. Bisher war nur die Löslichkeit des Kobaltcyanürs in Ammoniak bekannt.

I. 0.0670 g Salz addierten bei 23° und 751 mm 28.5 ccm = 1.919 Mol. und gaben es im Vakuum wieder ab.

II. 0.0854 g Subst. absorbierten bei 23° und 757 mm 35.5 ccm = 1.890 Mol.

44. Kobaltrhodanür

wurde durch Trocknen bei 100° von seinem $\frac{1}{2}$ Mol. Kristallwasser befreit. MEITZENDORFF¹ hat bereits ein dunkelblaues Ammoniakat dieses Salzes isoliert, aber nicht analysiert. Das braune Salz ist nach der langsam verlaufenden Addition hellviolett und wird in vacuo zuerst graublau, dann dunkelblau.

I. 0.0411 g Salz absorbierten bei 22° und 747 mm 35.1 ccm = 6.063 Mol., behielten davon nach 2 Stunden im Vakuum 0.0160 g = 4.008 Mol., nach 9 tägigem Stehen darin 0.0085 g = 2.129 Mol., addierten dann wieder 23.4 ccm = 4.042 Mol. bei 21° und 749 mm.

II. 0.0770 g Subst. addierten bei 20° und 750 mm 64.05 ccm = 5.970 Mol., behielten davon nach einer Stunde im Vakuum 0.0290 g = 3.877 Mol. und addierten danach bei 25° und 749 mm 21.4 ccm = 1.956 Mol.

Salze der Platinbegleiter.

45. Rutheniumchlorid

wurde bei 160° getrocknet und behält bei der Gasaufnahme die schwarze Farbe.

I. 0.0980 g Subst. nahmen bei 20° und $755\frac{1}{2}$ mm 33.8 ccm = 2.966 Mol. auf, behielten in vacuo 0.0225 g = 2.813 Mol. und addierten danach nur Spuren von Gas.

II. 0.1877 g Subst. addierten bei 18° und 763 mm 64.1 ccm = 2.987 Mol. und behielten in vacuo 0.0425 g = 2.773 Mol.

46. Rutheniumbromid

wurde bei 150° getrocknet und bleibt bei der Reaktion schwarz.

0.1828 g Salz addierten bei 16° und $739\frac{1}{2}$ mm 36.6 ccm =

¹ Pogg. Ann. 56, 63.

2.803 Mol., behielten davon im Vakuum 0.0186 g = 2.044 Mol. und addierten von neuem bei 18° und 744 mm 14.0 ccm = 1.075 Mol.

47. Rhodiumchlorid

wurde bei 150° entwässert. Es ist in Kristallen schwarz, als Pulver dunkelrot, nach der Addition hellrot.

I. 0.1048 g Subst. addierten bei 16° und 755½ mm 46.4 ccm = 3.905 Mol. und behielten in vacuo 0.0257 g = 3.022 Mol.

II. 0.0794 g Subst. addierten bei 16° und 761 mm 34.7 ccm = 3.883 Mol. und addierten darauf 7.85 ccm = 0.883 Mol. bei 16° und 765 mm.

48. Palladiumchlorür

wurde bei 100° getrocknet. Es ist dunkelbraun und nach der schnell verlaufenden Addition weiß.

I. 0.0581 g Subst. absorbierten bei 20° und 761½ mm 37.9 ccm = 4.821 Mol., behielten davon 0.0222 g = 3.990 Mol. und addierten dann bei 17° und 758½ mm 7.1 ccm = 0.909 Mol.

II. 0.0648 g Subst. addierten bei 16° und 750 mm 44.8 ccm = 5.105 Mol., behielten in vacuo 0.0242 g = 3.899 Mol. und absorbierten nachher bei 18½° und 758 mm 7.4 ccm = 0.848 Mol.

49. Palladiumjodür

wurde aus der Lösung von Palladiumchlorür in Wasser mit Jodkalium gefällt und bei 100° getrocknet. Es ist schwarz, nach der Addition, die sich unter großer Wärmeentwicklung schnell vollzieht und erst bei 0° eine ganze Molekülzahl liefert, rein weiß und wird in vacuo nach wenigen Stunden schön gelb, über Nacht orange. Ich machte jedesmal die letzte Ablesung, nachdem das Eudiometer eine Winternacht hindurch im Freien gestanden hatte.

I. 0.0808 g Subst. addierten bei 17° und 756½ mm 31.2 ccm = 5.818 Mol., behielten 0.0079 g = 2.073 Mol. im luftleeren Raume und addierten danach bei 18° und 756½ mm 21.85 ccm = 4.069 Mol.

II. 0.1127 g Subst. addierten bei 17° Anfangstemperatur und 758 mm 43.5 ccm = 5.828 Mol., hielten in vacuo 0.0115 g = 2.164 Mol. fest und absorbierten nachher noch bei 18° und 761 mm 29.0 ccm = 3.895 Mol.

50. Natriumpalladiumchlorür

wurde bei 100° getrocknet. Es ist braun und nach der schnell verlaufenden Addition weiß.

0.1023 g Subst. addierten bei 19° und 763 mm 41.5 ccm = 4.991 Mol., behielten in vacuo 0.0249 g = 4.121 Mol. und absorbierten danach 7.9 ccm = 0.957 Mol. bei $16\frac{1}{2}^{\circ}$ und 761 mm.

51. Ammoniumpalladiumchlorür

wurde bei 100° getrocknet. Es ist in Kristallen pistaziengrün, als Pulver hellbraun und nach der langsam verlaufenden Addition weiß.

I. 0.1018 g Salz addierten bei 17° und 757 mm 41.75 ccm = 4.881 Mol., behielten in vacuo 0.0250 g = 4.111 Mol. und addierten nachher bei 18° und 757 mm 7.6 ccm = 0.887 Mol.

II. 0.1642 g Subst. addierten bei 16° und 748.3 mm 69.2 ccm = 5.004 Mol., behielten in vacuo 0.0393 g = 4.007 Mol. und nahmen danach 13.0 ccm = 0.940 Mol. auf bei $18\frac{1}{2}^{\circ}$ und $759\frac{1}{2}$ mm.

Platinsalze.

a) Salze des zweiwertigen Platins.

a) Einfache.

52. Platinchlorür.

Das käufliche Präparat, das aus Wasserstoffplatinchlorid durch Erhitzen dargestellt wird, wurde in kochendem Wasser digeriert, um es von anhaftendem restlichen Chlorid zu befreien, und danach bei 100° getrocknet. Das graubraune, nach der Reinigung grau-grüne Salz ist nach der langsam verlaufenden Addition weiß.

I. 0.0782 g Subst. addierten bei 26° und 749 mm 36.9 ccm = 5.034 Mol., behielten davon 0.0197 g = 3.940 Mol. im Vakuum und addierten von neuem bei 25° und $754\frac{1}{2}$ mm 8.35 ccm = 1.148 Mol.

II. 0.0737 g Subst. absorbierten bei 20° und 754 mm 32.65 ccm = 4.856 Mol., behielten in vacuo 0.0186 g = 3.946 Mol. und addierten dann bei 20° und 754 mm 6.5 ccm = 0.967 Mol.

53. Platinjodür

wurde aus Platinchlorür durch Übergießen mit Jodwasserstoff vom spez. Gew. 1.96 dargestellt und bei 100° getrocknet. Das so bereitete Präparat war viel reiner als das aus Platinchlorür durch Kochen mit Jodkalium dargestellte. Das schwarze Salz wurde bei der bei Zimmertemperatur erfolgenden Reaktion dunkelrot, bei Fortsetzung derselben in der Kälte orange und im Vakuum dunkelbraun. Ich tauchte nämlich bei jeder definitiven Ablesung das

Kölbchen in -5° kalten Äther und gelangte nur auf diese Weise zu ganzen Molekülzahlen.

I. 0.1230 g Salz addierten bei 17° und $755\frac{1}{2}$ mm 38.4 ccm = 5.847 Mol., hielten davon im Vakuum 0.0188 g = 4.091 Mol. fest und addierten darauf bei 19° und 765 mm 13.3 ccm = 2.086 Mol.

II. 0.1439 g addierten bei 20° und 762 mm 47.4 ccm = 6.159 Mol., behielten in vacuo 0.0220 g = 4.035 Mol. und nahmen darauf bei 20° und 763.7 mm 16.4 ccm = 2.135 Mol. auf.

β) Komplexe.

54. Natriumplatinchlorür

wurde durch Trocknen bei 150° von seinen 4 Mol. Kristallwasser befreit, weist also wie Natriumplatinchlorid gleiche Molekülzahlen für Wasser und Ammoniak auf. Es ist dunkelrot, nach dem Trocknen dunkelbraun und nach der langsam verlaufenden Reaktion graugrün. Die zu niedrigen Molekülzahlen rühren von der schon bei 150° in geringem Maße stattfindenden Zersetzung her: $2\text{Na}_2\text{PtCl}_4 = \text{Na}_2\text{PtCl}_6 + 2\text{NaCl} + \text{Pt}$.¹ Diese Zersetzung ist jener analog, die bei der Auflösung von Platinchlorür in konzentrierter Salzsäure als Nebenreaktion auftritt: $2\text{PtCl}_2 + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{Pt}$.²

I. 0.0976 g Subst. addierten bei 24° und 749 mm 24.3 ccm = 3.854 Mol., behielten in vacuo 0.0135 g = 3.116 Mol. und addierten von neuem bei 24° und $748\frac{1}{2}$ mm 7.5 ccm = 1.189 Mol.

II. 0.2289 g Salz addierten bei 22° und $744\frac{1}{2}$ mm 54.1 ccm = 3.661 Mol., behielten in vacuo 0.0318 g = 3.131 Mol. und addierten danach bei $18\frac{1}{2}^{\circ}$ und $752\frac{1}{2}$ mm 12.5 ccm = 0.865 Mol.

55. Silberplatinchlorür

wurde aus Kaliumplatinchlorür und Silbernitrat dargestellt. Das hellrote Salz ist nach der langsam verlaufenden Absorption weiß. $\text{Ag}_2\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ ist bereits von THOMSEN³ in wässriger Lösung erhalten worden.

I. 0.1333 g Salz addierten bei 20° und 756 mm 34.5 ccm = 5.911 Mol., behielten in vacuo 0.0126 g = 3.073 Mol. und addierten von neuem bei 22° und 753 mm 17.9 ccm = 3.035 Mol.

¹ NILSON, *Ber.* 9, 1144.

² LOTHAR WÖHLER u. F. MARTIN, *Z. f. Elektrochem.* 15, 791.

³ *Ber.* 2 (1869), 668.

II. 0.1192 g Subst. addierten bei 24° und 747 mm 33.0 ccm = 6.167 Mol., behielten im Vakuum 0.0115 g = 3.138 Mol. und addierten danach bei 21° und $756\frac{1}{2}$ mm 15.6 ccm = 2.983 Mol.

III. 0.0953 g Subst. addierten bei 23° und $753\frac{1}{2}$ mm 25.0 ccm = 5.913 Mol., weitere 6.45 ccm = 1.526 Mol., wenn das Kölbchen in Äther von -10° tauchte, und behielten in vacuo 0.0085 g = 2.900 Mol.

56. Kaliumplatincyänür

wurde vorher durch Trocknen bei 100° von seinen 3 Mol. H_2O befreit. Das danach gelbe Salz ist nach der schnell verlaufenden Addition weiß.

I. 0.1123 g Subst. addierten bei $13\frac{1}{2}^{\circ}$ und 754 mm 6.7 ccm = 0.948 Mol. und gaben es im Vakuum über Nacht restlos ab.

II. 0.1118 g Subst. absorbierten bei 26° und 745 mm 7.7 ccm = 1.036 Mol.

III. 0.1270 g Salz addierten bei $23\frac{1}{2}^{\circ}$ und 750 mm 8.0 ccm = 0.962 Mol.

57. Kaliumnatriumplatincyänür

wurde durch Erhitzung auf 200° von seinen 3 Mol. H_2O befreit. Das orangegelbe Salz ist nach der ziemlich schnell verlaufenden Addition schwefelgelb und wird in vacuo tiefgelb.

I. 0.2125 g Salz addierten bei $19\frac{1}{2}^{\circ}$ und 739 mm 27.8 ccm = 1.935 Mol. und gaben nach wenigen Stunden schon alles Gas im evakuierten Exsikkator ab.

II. 0.2520 g Subst. addierten bei 16° und 724 mm 35.2 ccm = 2.046 Mol.

58. Kupferplatincyänür

wurde aus Kaliumnatriumplatincyänür und Kupferchlorid dargestellt und bei 100° getrocknet. Das grüne Salz ist nach der sehr schnell verlaufenden Reaktion tiefviolett.

I. 0.1649 g Subst. addierten bei 16° und 724 mm 43.45 ccm = 3.833 Mol. und behielten in vacuo 0.0301 g = 3.894 Mol.

II. 0.2554 g Salz addierten bei 25° und 760 mm 67.25 ccm = 3.900 Mol. und behielten 0.0468 g = 3.907 Mol. in vacuo.

59. Silberplatincyänür

wurde aus Kaliumplatincyänür und Silbernitrat dargestellt. Schnelle Reaktion. Das meinem Vakuumammoniakat entsprechende $Ag_2PtCy_4 \cdot 2NH_3$ haben bereits KNOP und SCHNEIDERMAN¹ dargestellt.

¹ Journ. prakt. Chem. [1] 37, 461.

I. 0.1029 g Subst. addierten bei 20° und 760 mm 18.9 ccm = 3.929 Mol., behielten in vacuo 6.2 mg = 1.825 Mol. und addierten von neuem bei 21° und 758 mm 9.75 ccm = 2.015 Mol.

II. 0.1774 g Subst. addierten bei 25° und $750\frac{1}{2}$ mm 32.75 ccm = 3.834 Mol., weitere 7.95 ccm = 0.931 Mol., wenn ich das Kölbchen in 0° kalten Äther eintauchte, behielten im Vakuum 0.0116 g = 1.980 Mol., addierten danach bei 22° und 754 mm 16.45 ccm = 1.955 Mol. bei Zimmertemperatur und 8.75 ccm = 1.040 Mol. in der Kälte.

60. Magnesiumplatincyänür

wurde durch Erhitzung auf 230° von seinen 7 Mol. H_2O befreit. Das dunkelrote Salz ist nach dem Trocknen bei 180° weiß, nach Erhitzung auf 230° orange und nach der in einer Stunde zu konstant bleibendem Volum führenden Addition weiß. $a < (b + c)$; Erklärung S. 139.

I. 0.0906 g Salz addierten bei $15\frac{1}{2}^{\circ}$ und 736.8 mm 19.7 ccm = 2.875 Mol., behielten in vacuo 0.0098 g = 2.055 Mol. und absorbierten darauf bei 16° und 739 mm 28.0 ccm = 4.089 Mol.

II. 0.1284 g Subst. addierten bei 15° und 742.4 mm 44.3 ccm = 4.602 Mol., behielten in vacuo 0.0143 g = 2.116 Mol. und addierten von neuem bei $17\frac{1}{2}^{\circ}$ und 747 mm 38.0 ccm = 3.939 Mol.

61. Bariumplatincyänür.

Das hellgelbe Salz ist nach dem Trocknen bei 210° , wo es seine 4 Mol. H_2O abgibt, schwachgrün und nach der schnell verlaufenden Addition weiß. Das Ammoniakat wird in vacuo hellgelb.

I. 0.1064 g Subst. addierten bei 19° und 738.9 mm 23.75 ccm = 3.893 Mol., bei Zimmertemperatur, dagegen insgesamt 36.2 ccm = 6.070 Mol. bei Kühlung des Kölbchens mit 0° kaltem Äther, behielten in vacuo 0.0044 g = 1.071 Mol. und addierten darauf bei 14° und 744.9 mm 17.2 ccm = 2.958 Mol.

II. 0.1455 g Subst. addierten bei $15\frac{1}{2}^{\circ}$ und 758 mm 32.6 ccm = 4.149 Mol. bei Zimmertemperatur, dagegen bei Eintauchen des Kölbchens in -13° kalten Äther insgesamt 48.1 ccm = 6.123 Mol., behielten in vacuo 0.0061 g = 1.085 Mol. und absorbierten nachher bei 16° und $754\frac{1}{2}$ mm 22.9 ccm = 2.896 Mol., bei -13° insgesamt 40.2 ccm = 5.098 Mol.

62. Zinkplatincyänür

wurde aus Kaliumnatriumplatincyänür und Zinksulfat dargestellt und bei 150° getrocknet. Das weiße Salz änderte bei der in einer

Stunde sich vollendenden Addition seine Farbe nicht. KNOP und SCHNEDERMANN¹ haben bereits in wässriger Lösung $\text{ZnPtCy}_4 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dargestellt.

I. 0.1481 g Subst. addierten bei $16\frac{1}{2}^\circ$ und 753 $\frac{1}{2}$ mm 39.2 ccm = 4.061 Mol.

II. 0.3067 g Salz absorbierten bei 17° und 741.7 mm 81.2 ccm = 3.997 Mol., behielten in vacuo 0.0172 g = 1.214 Mol. und absorbierten bei $15\frac{1}{2}^\circ$ und 751.3 mm 56.1 ccm = 2.776 Mol.

III. 0.2850 g Subst. addierten bei 17° und 740 mm 77.8 ccm = 4.062 Mol., behielten in vacuo 0.0208 g = 1.185 Mol. und absorbierten nachdem bei 19° und 755.8 mm 53.5 ccm = 2.834 Mol.

63. Cadmiumplatincyänür

wurde aus Kaliumnatriumplatincyänür und Chlorcadmium bereitet und bei 100° getrocknet. Der gelbe Stich, den das Salz hat, verschwindet während der schnell verlaufenden Addition. $\text{CdPtCy}_4 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde schon von MARTIUS dargestellt.²

I. 0.2722 g Subst. nahmen bei 15° und 734.4 mm 91.8 ccm = 5.721 Mol. auf, behielten davon in vacuo 0.0267 g = 2.397 Mol. und addierten danach bei 16° und 756.6 mm 56.4 ccm = 3.610 Mol.

II. 0.1633 g Salz addierten bei 14° und 734.4 mm 56.25 ccm = 5.864 Mol., behielten in vacuo 0.0171 g = 2.559 Mol. und addierten darauf bei $16\frac{1}{2}^\circ$ und 747 mm 34.2 ccm = 3.595 Mol.

64. Manganplatincyänür

wurde aus Kaliumnatriumplatincyänür und Manganchlorür dargestellt und bei 120° getrocknet. Das eigelbe Salz wird bei der schnell verlaufenden Addition weiß, nimmt in vacuo einen braunen Stich an und wird bei der zweiten Addition wieder weiß. $a < (b + c)$; Erklärung S. 139.

I. 0.1400 g Subst. addierten bei 18° und 750.7 mm 27.25 ccm = 2.848 Mol., behielten in vacuo 0.0136 g = 2.023 Mol. und absorbierten darauf bei 19° und 749.6 mm 38.9 ccm = 4.046 Mol.

II. 0.1389 g Subst. addierten bei $16\frac{1}{2}^\circ$ und 747 mm 41.7 ccm = 4.496 Mol., behielten in vacuo 0.0136 g = 2.086 Mol. und nahmen darauf bei $16\frac{1}{2}^\circ$ und 752.8 mm 38.0 ccm = 4.129 Mol. auf.

¹ Chem. Centrbl. 1859, 17.

² Ann. 117, 376.

65. Ferroplatincyänür.

Das käufliche Präparat ist schwach fleischrot, nach dem Trocknen bei 80° schwachbraun und bleibt so auch während der schnell verlaufenden Absorption.

0.1754 g Subst. addierten bei 22° und 742.4 mm 50.1 ccm = 4.088 Mol., behielten in vacuo 0.0175 g = 2.083 Mol. und addierten bei 18° und 748.2 mm 22.1 ccm = 1.843 Mol.

66. Nickelplatincyänür

wurde aus Kaliumnatriumplatincyänür und Nickelchlorür dargestellt und bei 150° getrocknet. Es ist hellblau, nach dem Trocknen dunkelrotbraun und nach der schnell verlaufenden Reaktion violett. KNOP und SCHNEDERMANN¹ haben bereits $\text{NiPtCy}_4 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dargestellt.

I. 0.1653 g Subst. addierten bei 14 $\frac{1}{2}$ ° und 745.1 mm 66.7 ccm = 5.992 Mol.

II. 0.1512 g Subst. addierten bei 15° und 742.1 mm 61.6 ccm = 6.016 Mol., behielten in vacuo 0.0148 g = 2.060 Mol. und addierten bei 17° und 742.8 mm 39.45 ccm = 3.831 Mol.

67. Kobaltplatincyänür

wurde aus Kaliumplatincyänür und Kobaltacetat dargestellt. Das anfangs rote Salz wurde in vacuo blau, also vollständig entwässert, wovon ich mich noch durch eine Stickstoffbestimmung überzeugte. Jedoch nahm es bald selbst im Exsikkator einen Stich ins Violette an, was wohl von Feuchtigkeitsanziehung herrührt; damit hängen wohl auch die zu hohen Molekülzahlen zusammen. Das Salz ist nach der schnell verlaufenden Gasaufnahme hellrosa und wird danach im Vakuum hellblau.

I. 0.0800 g Subst. addierten bei 21° und 749 mm 34.15 ccm = 6.236 Mol., behielten in vacuo 0.0075 g = 1.974 Mol. und absorbierten danach bei 27° und 751 mm 23.35 ccm = 4.189 Mol.

II. 0.0779 g Subst. addierten bei 22° und 758 $\frac{1}{2}$ mm 32.85 ccm = 6.219 Mol., behielten in vacuo 0.0073 g = 1.973 Mol. und nahmen darauf bei 23° und 758 $\frac{1}{2}$ mm 22.2 ccm = 4.188 Mol. auf.

68. Calciumplatincyänür

wurde bei 150° getrocknet. Das zitronengelbe Salz ist wasserfrei, weiß und ist es auch nach der in einer Stunde zu Ende gehenden Reaktion.

¹ Chem. Centrbl. 1859, 17.

I. 0.1514 g Subst. addierten bei 21° und 761.4 mm 32.6 ccm = 3.028 Mol., behielten in vacuo 0.0067 g = 0.876 Mol. und addierten von neuem bei $18\frac{1}{2}^{\circ}$ und 748.4 mm 23.1 ccm = 2.130 Mol.

II. 0.2430 g Subst. addierten bei 21° und 747.2 mm 52.4 ccm = 2.976 Mol., behielten in vacuo 0.0139 g = 1.141 Mol. und addierten dann 33.7 ccm = 1.933 Mol. bei 18° und 747 mm.

69. Kaliumplatinrhodanür

wurde nach der Angabe von BUCKTON¹ aus Kaliumplatinchlorür und Rhodankalium in prächtigen Nadeln erhalten. Das rote Salz ist nach der bei Zimmertemperatur sich ziemlich langsam vollziehenden Absorption hellgelb und bildet bereits bei -10° ein schwachgrünes flüssiges Ammoniakat.

I. 0.0886 g Salz addierten bei 12° und 742 mm 9.0 ccm = 2.139 Mol. und behielten in vacuo 0.0057 g = 1.911 Mol.

II. 0.0995 g Subst. addierten bei 24° und 751 mm 9.4 ccm = 1.932 Mol. und behielten in vacuo 0.0071 g = 2.120 Mol., nahmen daher von neuem kein Gas mehr auf.

70. Kupferplatinrhodanür

wurde aus Kaliumplatinrhodanür und Kupferchlorid dargestellt und bei 100° getrocknet. Das braunschwarze Salz ist nach der ziemlich schnell verlaufenden Addition blau und wird in vacuo grünblau.

0.1714 g Subst. addierten bei 25° und 750 mm 67.6 ccm = 7.802 Mol., behielten im Vakuum 0.0349 g = 5.876 Mol. und addierten danach von neuem bei 24° und 755.1 mm 18.1 ccm = 2.111 Mol.

71. Silberplatinrhodanür

wurde aus Kaliumplatinrhodanür und Silbernitrat nach der Angabe von BUCKTON¹ bereitet. Die gelbe Farbe des Salzes hellte sich während der rasch verlaufenden Addition auf. Bei -20° bildete sich ein flüssiges Ammoniakat.

I. 0.0906 g Subst. nahmen bei $13\frac{1}{2}^{\circ}$ und $754\frac{1}{2}$ mm 20.4 ccm = 6.109 Mol. auf, behielten davon in vacuo 0.0098 g = 4.091 Mol. und addierten nachdem bei 13° und 750 mm 7.0 ccm = 2.084 Mol.

II. 0.1241 g Subst. addierten bei $23\frac{1}{2}^{\circ}$ und 754 mm 27.75 ccm = 5.865 Mol., hielten im luftleeren Raume 0.0124 g = 3.809 Mol. fest und addierten danach bei 24° und 764 mm 9.2 ccm = 1.963 Mol.

¹ Ann. Chem. 92, 286.

b) Salze des vierwertigen Platins.

 α) Einfache.

72. Platinchlorid

wurde aus Wasserstoffplatinchlorid durch Erhitzen auf $300-400^{\circ}$ im Chlorstrome dargestellt und in vacuo getrocknet. Das dunkelbraune Salz ist nach der schnell verlaufenden Addition hellgelb. Die so dargestellte Anlagerungsverbindung ist von der schon bekannten Einlagerungsverbindung, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_4$, zu unterscheiden.

I. 0.1044 g Subst. addierten bei $16\frac{1}{2}^{\circ}$ und 743 mm 44.0 ccm = 5.847 Mol., behielten davon 0.0255 g = 4.838 Mol. in vacuo und absorbierten von neuem bei 15° und $757\frac{1}{2}$ mm 8.0 ccm = 1.088 Mol.

II. 0.1295 g Subst. addierten bei 16° und 765 mm 54.1 ccm = 6.000 Mol., hielten in vacuo 0.0355 g = 5.124 Mol. fest und addierten von neuem 8.6 ccm = 0.946 Mol. bei $15\frac{1}{2}^{\circ}$ und $761\frac{1}{2}$ mm.

73. Platinbromid

wurde im luftleeren Raume getrocknet, blieb aber noch etwas feucht, daher das große Plus der ersten Addition. Das schwarze Salz ist nach der schnell erfolgenden Gasaufnahme tiefgelb und wird in vacuo graugelb.

0.1167 g Subst. addierten bei 19° und 761.2 mm 36.7 ccm = 6.761 Mol., behielten in vacuo 0.0195 g = 5.059 Mol. und addierten dann bei $17\frac{1}{2}^{\circ}$ und $755\frac{1}{2}$ mm 6.1 ccm = 1.121 Mol.

 β) Komplexe.

74. Natriumplatinchlorid

wurde vorher durch Erhitzen auf 150° von seinen 6 Mol. Kristallwasser befreit. Das orange Salz ist nach der schnell verlaufenden Addition hellgelb.

I. 0.1190 g Salz addierten bei 25° und 750 mm 39.0 ccm = 5.996 Mol., behielten in vacuo 0.0223 g = 5.004 Mol. und addierten von neuem bei 23° und 754 mm 7.1 ccm = 1.105 Mol.

II. 0.0663 g Subst. addierten bei $24\frac{1}{2}^{\circ}$ und $751\frac{1}{2}$ mm 21.2 ccm = 5.873 Mol., behielten im Vakuum 0.0123 g = 4.963 Mol. und addierten danach bei 23° und $755\frac{1}{2}$ mm 3.4 ccm = 0.952 Mol.

75. Silberplatinchlorid

wurde bei Zusatz von Silbernitrat zu einer wässrigen Platinchloridlösung gefällt. Ein Ammoniakat von der Zusammensetzung Ag_2PtCl_6 .

$2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist schon von BIRNBAUM¹ dargestellt worden. Die Farbe des Salzes ist nach der langsam verlaufenden Addition heller.

I. 0.0815 g Subst. addierten bei $22\frac{1}{2}^\circ$ und 758 mm 25.4 ccm = 7.992 Mol., behielten in vacuo 0.0091 g = 4.097 Mol. und absorbierten dann bei 24° und 756 mm 12.5 ccm = 3.933 Mol.

II. 0.0864 g Subst. addierten bei 23° und 753 mm 26.95 ccm = 7.932 Mol., behielten in vacuo 0.0098 g = 4.163 Mol. und addierten danach bei 21° und 750 mm 20.1 ccm = 5.933 Mol., während -10° kalter Äther Kölbchen und Substanz kühlte.

Die löslichen Platinchloridkomplexsalze

wurden nach der Vorschrift von BONNSDORFFS² aus Wasserstoffplatinchlorid, H_2PtCl_6 , und den entsprechenden Chloriden der anderen Metalle dargestellt. Stets wurde die konzentrierte Lösung des Platinchloridchlorwasserstoffs mit einer ebenfalls gesättigten des bezüglichen Chlorids vermischt und die Mischung zwecks Verjagens des Chlorwasserstoffs eingedampft, das entstandene Komplexsalz in Wasser gelöst und durch allmähliches Verdunstenlassen im Exsikkator über Chlorcalcium zum Auskristallisieren gebracht. Die Kristalle (Nadeln bei Kupfer- und Cadmiumplatinchlorid, Prismen bei den übrigen, in vorzüglicher Ausbildung und besonderer Größe beim Nickel- und Kobaltsalze) wurden auf Tontellern getrocknet, wodurch auch etwa noch vorhandenes Wasserstoffplatinchlorid fortgesaugt wurde, so daß das erhaltene Produkt in Lösung stets neutral reagierte. Schwierig war es, die geeignete Temperatur herauszufinden, bei der das Salz alles Kristallwasser abgibt, ohne sich gleichzeitig zu zersetzen. Bei Cadmium- und Nickelplatinchlorid gelang dies kaum, denn beide Salze geben in Wasser keine klare Lösung mehr, wenn man sie nur wenige Stunden auf 180 resp. 200° erhitzt hat; daher die zu niedrigen Resultate bei den Bestimmungen im Eudiometer (17 resp. 11 statt 18 und 12). Bei Zink- und Manganplatinchlorid bilden sich beim Entwässern wohl basische Salze, ZnPtCl_5OH und MnPtCl_5OH , woher vielleicht die von jenen des Calciumplatinchlorids abweichenden Molekülzahlen (11, 7 und 4 statt 12, 6, 6) herrühren.

Zur Prüfung der Reinheit wurde von jedem solchen Platinkomplexsalze eine Kristallwasser- und eine Platinbestimmung ge-

¹ *Jahresber.* 1867, 319; *Ztschr. f. Chem.* 1867, 520.

² *Pogg. Ann.* 17 (1829), 247.

macht. Bei letzterer wurde die Reduktion durch Kochen der Lösung mit Formaldehyd oder Ameisensäure erreicht; beide wirken schneller als die sonst hierbei angewandte schweflige Säure. Bei Kupfer- und Cadmiumplatinchlorid wurden nur Spuren des Platins auf diese Weise abgeschieden — eine Erscheinung, deren Ursache noch nachgeforscht werden soll. Chlor läßt sich hier nicht auf dem meist betretenen Wege bestimmen, da ja Silbernitrat aus der Lösung eines solchen Komplexsalzes nicht Chlorsilber, sondern Silberplatinchlorid fällt.

Außerdem muß ich noch einige Angaben von BONNSDORFFS richtigstellen. Manganplatinchlorid ist wasserfrei nicht zitronengelb, sondern braun. Cadmiumplatinchlorid enthält nicht 6, sondern 3 Mol. H_2O , und ist nur schwach gelb, gleicht also in der Farbennuance nicht dem eben erwähnten orangen Mangansalze. Kupferplatinchlorid ist blaugrün, nicht olivengrün. Bariumplatinchlorid kristallisiert mit 6, nicht mit 8 Mol. H_2O , gleicht also hierin ebenso wie in den Molekülzahlen für Ammoniak dem Natriumplatinchlorid, im Gegensatze zum Calciumplatinchlorid. Das Verhalten des Lithium- und Bleiplatinchlorids zum Ammoniak konnte nicht erforscht werden, da ersteres beim Trocknen bei 180° zwar sein Wasser verliert, sich aber dabei zersetzt, letzteres noch bei 200° Wasser zurückhält. Goldplatinchlorid ließ sich überhaupt nicht darstellen, da beim Eindunsten eines Gemisches der Lösungen von Goldchlorid und Wasserstoffplatinchlorid sich Gold abschied.

76. Kupferplatinchlorid

ist blaugrün, nach dem Trocknen bei 180° dunkelbraun und nach der sehr schnell verlaufenden Ammoniakaufnahme kornblumenblau, wird in vacuo grünblau und nimmt bei der zweiten Addition wieder dieselbe Farbe an wie bei der ersten.

I. 0.0814 g Subst. addierten bei 18° und 744 mm 75.85 ccm = 18.01 Mol., behielten in vacuo 0.0175 g = 5.957 Mol. und addierten danach bei 21° und 754.2 mm 51.6 ccm = 12.28 Mol.

II. 0.0481 g Subst. addierten bei 24° und 750.8 mm 45.6 ccm = 18.11 Mol., behielten davon in vacuo 0.0105 g = 6.056 Mol. und addierten darauf bei 20° und 749 mm 30.6 ccm = 12.29 Mol.

77. Calciumplatinchlorid

wurde bei 170° getrocknet. Das orangerote, nach dem Trocknen hellgelbe Salz ist nach der über Nacht sich vollendenden Absorption weiß.

0.1054 g Subst. addierten bei 24° und 757 mm 69.5 ccm = 12.08 Mol., behielten in vacuo 0.0246 g = 6.151 Mol. und absorbierten darauf bei 24° und 752 mm 34.6 ccm = 5.960 Mol.

78. Bariumplatinchlorid

ist orange, nach dem Trocknen bei $150-160^{\circ}$ strohgelb und nach der Gasaufnahme grüngelb.

I. 0.2169 g Subst. addierten bei 19° und 747 $\frac{1}{2}$ mm 57.0 ccm = 5.870 Mol., behielten in vacuo 0.0329 g = 4.863 Mol. und addierten danach 10.7 ccm = 1.109 Mol. bei 18° und 749 mm.

II. 0.1728 g Subst. addierten bei 18° und 733 mm 48.6 ccm = 6.186 Mol., behielten im luftleeren Raume 0.0269 g = 4.992 Mol. und absorbierten nachher 8.0 ccm = 1.051 Mol. bei 17° und 754 mm.

79. Zinkplatinchlorid

ist orange, nach dem Trocknen bei 160° braun und nach der Addition schwach gelb. Dieselbe verlief zuerst schnell, später langsam.

I. 0.1478 g Subst. absorbierten bei 24° und 749 mm 85.3 ccm = 11.04 Mol., behielten in vacuo 0.0365 g = 6.877 Mol. und addierten darauf 28.4 ccm = 3.780 Mol. bei 20° und 760.2 mm.

II. 0.1632 g Subst. addierten bei 22° und 758.8 mm 92.8 ccm = 11.09 Mol., behielten in vacuo 0.0402 g = 6.860 Mol. und absorbierten darauf 33.0 ccm = 3.981 Mol. bei 19° und 758 mm.

80. Cadmiumplatinchlorid

ist schwach gelb, nach dem Trocknen bei $170-180^{\circ}$ hellgrau und hat nach der schnell verlaufenden Reaktion dieselbe Farbe, aber ein merklich vergrößertes Volumen.

I. 0.0930 g Subst. addierten bei 22° und 749.7 mm 74.0 ccm = 16.86 Mol., behielten in vacuo 0.0177 g = 5.826 Mol. und absorbierten darauf bei 21° und 757 mm 48.4 ccm = 11.17 Mol.

II. 0.1133 g Salz addierten bei 23° und 738 mm 9.9 ccm = 16.87 Mol., behielten im luftleeren Raume 0.0215 g = 5.809 Mol. und nahmen danach bei 20° und 744 mm 59.0 ccm = 11.03 Mol. auf.

81. Manganplatinchlorid

ist orange, nach dem Trocknen bei 160° braun und nach der Addition grünbraun. Der letzte Anteil Ammoniak wurde trotz der im Beginne großen Reaktionsgeschwindigkeit sehr langsam aufgenommen.

I. 0.0953 g Subst. addierten bei 25° und 746 mm 55.7 ccm = 10.88 Mol., behielten im Vakuum 0.0244 g = 6.974 Mol. und absorbierten danach 20.9 ccm = 4.148 Mol. bei $21\frac{1}{2}^{\circ}$ und 751 mm.

II. 0.1553 g Salz nahmen bei 21° und 753 mm 88.8 ccm = 10.87 Mol. auf, behielten in vacuo 0.0393 g = 6.894 Mol. und addierten danach bei $22\frac{1}{2}^{\circ}$ und 752 mm 33.6 ccm = 4.085 Mol.

82. Nickelplatinchlorid

ist grün mit Stich ins Gelbe, in wasserfreiem Zustande dunkelbraun und nach der schnell verlaufenden Addition schmutzigweiß.

0.1232 g Salz addierten bei 23° und 745.3 mm 72.9 ccm = 11.14 Mol., hielten im luftleeren Raume 0.0445 g = 9.918 Mol. fest und absorbierten darauf 6.0 ccm = 0.921 Mol. bei 21° und 743.2 mm.

83. Kobaltplatinchlorid

ist braungelb, nach dem Trocknen bei 170° braungrün (oliv) und nach der schnell verlaufenden Addition rosa.

I. 0.0714 g Salz addierten bei 23° und 748.3 mm 45.1 ccm = 11.95 Mol., behielten im Vakuum 0.0262 g = 10.08 Mol. und absorbierten darauf 7.3 ccm = 1.949 Mol. bei $22\frac{1}{2}^{\circ}$ und 752.6 mm.

II. 0.0881 g Salz addierten bei 22° und $754\frac{1}{2}$ mm 54.7 ccm = 11.88 Mol., wenn das Kölbchen mit ca. -20° kaltem Äther gekühlt wurde, noch weitere 23.8 ccm = 5.170 Mol., behielten in vacuo 0.0316 g = 9.854 Mol. und addierten danach 9.1 ccm = 1.980 Mol. bei 22° und $754\frac{1}{2}$ mm.

84. Natriumplatinbromid

wurde nach der Vorschrift von THOMSEN¹ aus Wasserstoffplatinbromid, Bromwasserstoff und Bromnatrium dargestellt, ist rot, nach Verlust seiner 6 Mol. Kristallwasser bei 150° rotviolett, nach der sich ziemlich langsam vollziehenden Addition hellgelb und wird in vacuo braungelb.

I. 0.2472 g Subst. addierten bei 24° und 747 mm 52.2 ccm = 6.134 Mol., behielten im Vakuum 0.0300 g = 5.146 Mol. und absorbierten danach bei $21\frac{1}{2}^{\circ}$ und $759\frac{1}{2}$ mm 9.8 ccm = 1.181 Mol.

II. 0.1860 g Salz addierten bei 22° und 759 mm 37.0 ccm = 5.911 Mol., hielten in vacuo 0.0210 g = 4.789 Mol. fest und absorbierten von neuem bei 25° und 757 mm 7.3 ccm = 1.152 Mol.

¹ Chem. Centrbl. 1870, 683 (Topsoe).

85. Kaliumplatinrhodanid.

Das käufliche Präparat wurde vorher bei 100° getrocknet. Das in Kristallen dunkelrote, als Pulver orangerote Salz ist nach der ziemlich schnell verlaufenden Addition hellgelb.

I. 0.0523 g Subst. addierten bei 15½° und 741 mm 24.7 ccm = 12.044 Mol., behielten im Vakuum 0.0087 g = 6.074 Mol. und addierten nachher bei 15° und 748 mm 12.2 ccm = 6.012 Mol.

II. 0.0685 g Salz addierten bei 16° und 751 mm 31.2 ccm = 11.814 Mol., hielten in vacuo 0.0116 g = 6.186 Mol. fest und absorbierten danach 16.0 ccm = 6.074 Mol. bei 13½° und 749 mm.

86. Ammoniumplatinrhodanid

wurde bei der I. Bestimmung bei 100°, bei der II. bei Zimmertemperatur in vacuo getrocknet. Das ziegelrote Salz ist nach der schnell verlaufenden Addition dunkelbraun.

I. 0.1153 g Subst. addierten bei 15½° und 759.6 mm 71.6 ccm = 15.17 Mol., behielten in vacuo 0.0196 g = 5.791 Mol. und absorbierten darauf bei 17° und 759.6 mm 43.6 ccm = 9.189 Mol.

II. 0.1644 g Salz addierten bei 18° und 755.1 mm 102.3 ccm = 14.97 Mol., behielten im luftleeren Raume 0.0282 g = 5.842 Mol. und addierten von neuem bei 17° und 751 mm 61.8 ccm = 9.032 Mol.

87. Kupferplatinrhodanid

wurde aus einer Lösung von Kaliumplatinrhodanid durch Zusatz einer solchen von Kupferchlorid ausgefällt und bei 100° getrocknet. Das dunkelbraune Salz ist nach der schnell verlaufenden Absorption zuerst schwarzbraun, nachher oliv.

I. 0.0868 g Subst. addierten bei 18° und 749 mm 51.2 ccm = 14.76 Mol., behielten in vacuo 0.0197 g = 8.097 Mol. und absorbierten danach von neuem 23.6 ccm = 6.868 Mol. bei 17½° und 755 mm.

II. 0.1002 g Subst. addierten bei 16° und 747.6 mm 59.85 ccm = 15.015 Mol., behielten in vacuo 0.0230 g = 8.179 Mol., und nahmen darauf bei 17½° und 753.1 mm 28.25 ccm = 7.104 Mol. auf.

88. Silberplatinrhodanid

wurde nach der Vorschrift von BUCKTON¹ aus Platinrhodankalium und Silbernitrat dargestellt und bei 100° getrocknet. Das orange-

¹ *Ann. d. Chem.* 92, 283.

rote Salz, dessen Farbe merklich tiefer als jene des Rhodanürs ist, ist nach der ziemlich schnell verlaufenden Reaktion dunkelgrün und glich in seiner Oberflächenbeschaffenheit fast einem flüssigen Ammoniakat.

0.0777 g Subst. addierten bei 13° und 748 $\frac{1}{2}$ mm 34.3 ccm = 14.05 Mol., behielten in vacuo 0.0105 g = 6.033 Mol. und addierten nachher bei $14\frac{1}{2}^{\circ}$ und 751 mm 19.3 ccm = 7.888 Mol.

89. Goldplatinrhodanid

fiel aus einer wässerigen Lösung von Platinrhodankalium aus, sobald ich eine solche von Goldchlorid zusetzte. Die Ausbeute wurde besser, wenn ich die Aurichloridlösung wegen ihres Gehaltes an Salzsäure vorher mit Soda neutralisierte. Das hellbraune Salz wurde bei I. in vacuo, bei II. um 80° herum getrocknet und war nach der Addition tiefgrün und an der Oberfläche einem flüssigen Ammoniakate ähnlich. Die Addition verlief anfangs schnell, jedoch werden die letzten 6 Mol. sehr langsam — im Laufe einer Woche — aufgenommen.

I. 0.1020 g Subst. addierten bei 15° und 744 mm 36.25 ccm = 29.75 Mol., behielten im Vakuum 0.0107 g = 12.49 Mol. und addierten von neuem bei 14° und 744.3 mm 21.85 ccm = 18.00 Mol.

II. 0.2533 g Subst. addierten bei 19° und 754 mm 90.5 ccm = 29.56 Mol., behielten in vacuo 0.0259 g = 12.17 Mol. und addierten danach bei 20° und 755 mm 55.5 ccm = 18.29 Mol.

90. Bariumplatinrhodanid

wurde bei 100° getrocknet. Das rote Salz ist nach der sehr schnell verlaufenden Gasaufnahme braungelb.

0.1020 g Salz addierten bei $17\frac{1}{2}^{\circ}$ und 752.3 mm 42.7 ccm = 11.81 Mol., behielten in vacuo 0.0165 g = 6.078 Mol. und addierten danach 22.0 ccm = 6.128 Mol. bei $15\frac{1}{2}^{\circ}$ und 752.7 mm.

91. Zinkplatinrhodanid,

ein in Wasser lösliches Salz, wurde so dargestellt, daß eine Lösung des Kaliumplatinrhodanids mit einer von Zinksulfat vermischt und im Exsikkator über Chlorcalcium eingedunstet wurde. Monokline Prismen. Trocknen bei 110° . Das orangerote Salz ist nach der ziemlich schnell verlaufenden Absorption rotbraun.

0.1043 g Subst. addierten bei $12\frac{1}{2}^{\circ}$ und 753.4 mm 61.8 ccm =

15.23 Mol., behielten in vacuo 0.0237 g = 8.126 Mol. und absorbierten danach 28.1 ccm = 6.976 Mol. bei $11\frac{1}{2}^{\circ}$ und 756 mm.

92. Cadmiumplatinrhodanid

wurde aus Lösungen von Platinirhodankalium und Chlorcadmium durch doppelte Umsetzung als Niederschlag erhalten. Das dunkelrote Salz ist nach der sich schnell vollziehenden Addition dunkelbraun.

I. 0.1008 g Subst. addierten bei $18\frac{1}{2}^{\circ}$ und 755.8 mm 66.7 ccm = 18.03 Mol., behielten in vacuo 0.0235 g = 8.991 Mol. und addierten danach 33.0 ccm = 8.873 Mol. bei $16\frac{1}{2}^{\circ}$ und 747 mm.

II. 0.1672 g Salz addierten bei $17\frac{1}{2}^{\circ}$ und 753.1 mm 110.8 ccm = 18.04 Mol., behielten in vacuo 0.0378 g = 8.718 Mol. und addierten danach bei $15\frac{1}{2}^{\circ}$ und 754.4 mm 53.65 ccm = 8.813 Mol.

93. Thalloplatinrhodanid

wurde aus Kaliumplatinrhodanid und Thallosulfat dargestellt und aus heißem Wasser umkristallisiert. Trocknen bei 100° . Der in Kristallen dunkelrote, als Pulver orangerote Körper ist nach der ziemlich schnell verlaufenden Addition hellbraun.

0.3271 g Subst. addierten bei 19° und 746.2 mm 74.8 ccm = 8.904 Mol., behielten in vacuo 0.0359 g = 6.142 Mol. und absorbierten darauf bei $18\frac{1}{2}^{\circ}$ und 747.2 mm 24.4 ccm = 2.917 Mol.

94. Manganplatinrhodanid

wurde aus Kaliumplatinrhodanid und Manganchlorür dargestellt. Trocknen bei 100° . Das leuchtendrote Salz ist nach der ziemlich langsam verlaufenden Addition dunkelbraun und wird in vacuo hellbraun.

I. 0.1070 g Subst. addierten bei $13\frac{1}{2}^{\circ}$ und 756.7 mm 73.75 ccm = 17.44 Mol., hielten im luftleeren Raume 0.0266 g = 8.746 Mol. fest und absorbierten darauf 37.25 ccm = 8.848 Mol. bei 11° und 756.1 mm.

II. 0.1458 g Salz nahmen bei 18° und 751 mm 104.25 ccm = 17.65 Mol. auf, behielten in vacuo 0.0377 g = 9.078 Mol. und absorbierten hierauf bei $12\frac{1}{2}^{\circ}$ und 747.1 mm 51.3 ccm = 8.802 Mol.

95. Nickelplatinrhodanid

wurde aus Kaliumplatinrhodanid und Nickelchlorür durch Fällung dargestellt und bei 100° getrocknet. Das orangegelbe Salz ist nach der ziemlich schnell verlaufenden Addition dunkelbraun.

I. 0.1198 g Subst. addierten bei $16\frac{1}{2}^{\circ}$ und 747 mm 86.2 ccm = 17.89 Mol., behielten in vacuo 0.0343 g = 10.133 Mol. und absorbierten darauf bei $16\frac{1}{2}^{\circ}$ und 752.8 mm 37.2 ccm = 7.778 Mol.

II. 0.1220 g Salz nahmen bei 16° und 759.6 mm 86.7 ccm = 18.01 Mol. auf, behielten im Vakuum 0.0341 g = 9.980 Mol. und addierten darauf 38.4 ccm = 7.962 Mol. bei $16\frac{1}{2}^{\circ}$ und 759.1 mm.

96. Kobaltplatinrhodanid

wurde aus Kaliumplatinrhodanid und Kobaltchlorür durch Fällung erhalten und bei 120° getrocknet. Die II. Bestimmung wurde mit Material ausgeführt, das durch Einengen der Mutterlauge kristallisiert erhalten worden war. Das orange Salz ist nach der ziemlich schnell verlaufenden Reaktion dunkelrot.

I. 0.1250 g Subst. addierten bei $15\frac{1}{2}^{\circ}$ und $761\frac{1}{2}$ mm 66.9 ccm = 13.63 Mol., behielten in vacuo 0.0360 g = 10.20 Mol. und addierten von neuem bei 17° und 759.7 mm 19.8 ccm = 4.002 Mol.

II. 0.0975 g Salz absorbierten bei 16° und 761.3 mm 53.0 ccm = 13.80 Mol., behielten in vacuo 0.0268 g = 9.949 Mol. und nahmen danach bei 16° und 760.4 mm 14.8 ccm = 3.852 Mol. auf.

97. Kaliumplatin-selenocyanat

wurde aus absolut alkoholischen Lösungen von Wasserstoffplatinchlorid und Selenocyanalkalium durch Fällung erhalten, gemäß der Angabe von CLARKE und DUDLEY.¹ Das kristallische, violette Salz wurde im Vakuum getrocknet, da es bereits bei 80° seine Farbe ändert, ohne Kristallwasser zu besitzen. Während der langsam verlaufenden Absorption tritt kein irgendwie bemerkbarer Farbenwechsel auf.

I. 0.2226 g Subst. addierten bei 17° und 747 mm 36.2 ccm = 6.071 Mol., und behielten in vacuo 0.0260 g = 6.217 Mol.

II. 0.2786 g Salz addierten bei 22° und 749.1 mm 45.5 ccm = 6.011 Mol. und behielten 0.0310 g = 5.921 Mol. in vacuo.

Nichtaddierende Salze.

Keine Addition, auch nicht im LEY-WIEGNERschen Apparate, nicht einmal bei tiefer Temperatur, zeigten: Calciumfluorid, Bariumsulfat, Kaliumquecksilbercyanid, Thalliosulfat, Kaliumgoldcyanid, Kaliumchromat, Kaliumchlorat, Kaliumpermanganat, Ferrocyanalkalium

¹ Ber. 11, 1325.

und -natrium, Ferricyankalium, Kaliumplatinchlorür, Kalium- und Rubidiumplatinchlorid, Kaliumiridiumchlorid.

Nachprüfungen schon bekannter Ammoniakate.

Folgende Salze wurden auch der Ammoniakaddition im LEY-WIEGNERschen Apparate unterworfen, zeigten aber dieselben Molekülzahlen wie bei Anwendung der früheren Methoden.

		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
98. Lithiumchlorid . . .	LiCl	3 + 1	0	—	weiß	weiß
99. Kupferchlorid . . .	CuCl ₂	6	2	4	dunkelbraun	kornblumenblau
100. Kupfersulfat . . .	CuSO ₄	5	4	1	"	"
101. Kupferrhodanür . .	CuSCy	1	1	—	weiß	blau
102. Silbercyanid . . .	AgCN	1	0	—	"	weiß
103. Silberacetat . . .	Ag(C ₂ H ₃ O ₂)	1	0	—	"	"
104. Calciumchlorid . .	CaCl ₂	8	2	6	"	"
105. Strontiumchlorid .	SrCl ₂	8	0	—	"	"
106. Bariumchlorid . .	BaCl ₂	8 ¹	0	—	"	"
107. Zinkchlorid . . .	ZnCl ₂	6	2	4	"	"
108. Cadmiumchlorid .	CdCl ₂	6	2	4	"	"
109. Cadmiumsulfat . .	CdSO ₄	6	2	4	"	"
110. Quecksilberchlorid	HgCl ₂	2	0	—	"	"
111. Quecksilberbromid	HgBr ₂	2	0	—	"	"
112. Quecksilberjodid .	HgJ ₂	2	0	—	rot	"
113. Quecksilbercyanid	HgCy ₂	2	0	—	weiß	"
114. Silberchromat . .	Ag ₂ CrO ₄	4	2	2	dunkelrot	gelb
115. Silbermolybdat . .	Ag ₂ MoO ₄	4	0	—	weiß	weiß
116. Silberwolframat .	Ag ₂ WO ₄	4	4	—	"	"
117. Ferrochlorid . . .	FeCl ₂	6	?	—	hellgrau	hellgrau
118. Ferrocyan kupfer .	Cu ₂ FeCy ₆	8	4	4	dunkelbraun	smatelblau
119. Nickelchlorür . .	NiCl ₂	6	6	0	hellgelb	dunkelblau
120. Kobaltchlorür . .	CoCl ₂	6	2	4	hellblau	rosa

In vorstehender Tabelle ist in der vorletzten Kolumne die Farbe des getrockneten, also wasserfreien Salzes, in der letzten jene des Ammoniakates angegeben. NiJ₂.6NH₃ wurde nicht auf trockenem Wege dargestellt, da NiJ₂ beim Erhitzen Jod abgibt, sondern aus einer Lösung von NiCl₂ in konzentriertem NH₃ durch Kristallisation erhalten; es verliert in vacuo kein Ammoniak. Natriumperchlorat bildet schon bei Zimmertemperatur ein flüssiges Ammoniakat, dessen Zusammensetzung mit der Temperatur wechselt. Platincyanür wird bei der Einwirkung

¹ Unterhalb 0°.

des Ammoniaks schwarz und liefert keine vergleichbaren Resultate, zersetzt sich also. Chromchlorid addiert nur Spuren.

Additionen mit anderen Gasen.

Chlorwasserstoff konnte ich im LEX-WIEGNERschen Eudiometer an kein anorganisches Salz addieren. Die Tatsache, daß die in der Literatur angegebenen Chlorwasserstoff-Additionsprodukte sämtlich in Lösung erhalten worden sind und daneben auch stets Kristallwasser enthalten, gibt den Schlüssel zur Erklärung dieses negativen Resultats: Wasser muß hier als Katalysator zugegen sein.

Phosphorwasserstoff wurde von keinem Salze absorbiert. Dies Ergebnis war bei dessen geringer Basizität vorauszusehen: Denn die Dissoziationsdrucke über dessen Halogenwasserstoffverbindungen sind viel größer als über jenen des Ammoniaks, so daß Jodphosphonium allein bei Zimmertemperatur haltbar ist. Das einzige, in der Literatur genannte „Phosphoniakat“ $3\text{AlCl}_3 \cdot \text{PH}_3$ ¹ ist durch Überleiten von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff dargestellt worden und bedarf noch der Nachprüfung.

Acetylen ließ sich nur an Kupferchlorür addieren, in Übereinstimmung mit jenen Resultaten von K. HOFMANN und F. KÜSPERT,² zu denen die Einwirkung des Acetylens auf Lösungen von Metallsalzen führte.

Mit Äthylen gelang auch keine Addition. Dessen Anlagerung an Eisen- und Platinchlorür in ätherischer, resp. salzsaurer Lösung gelingt nur, wenn die Chlorüre vorher aus den entsprechenden Chloriden durch Reduktion entstehen.

Kohlenoxyd lagert sich im Eudiometer an kein Salz an, das diesem Versuche unterworfen wurde. Dies Mißlingen erklärt sich daraus, daß Cuprochlorid und -sulfat, Nickel- und Palladiumchlorür in statu nascendi, die beiden letztgenannten Körper außerdem nur beim Erhitzen Kohlenoxyd aufzunehmen imstande sind.

Stickoxyd und Stickstoffdioxyd lassen sich nicht zu Versuchen in dem von mir benutzten Eudiometer verwenden, da Quecksilber sie reduziert.

¹ ROSE, *Pogg. Ann.* **24**, 295.

² *Z. anorg. Chem.* **15**, 205.

I. Anhang.

Spektrographischer Vergleich der beiden Ammoniakate
 $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ und $\text{CuPtCl}_6 \cdot 18\text{NH}_3$.

Wegen der großen Intensität der Farbe bei diesen Verbindungen stellte ich $1/100$ -norm. Lösungen von Kupferchlorid und Kupferplatinchlorid her und setzte zu diesen gleiche Volumen einer $24/100$ -norm. Ammoniaklösung. Denn wenn auch Kupferchlorid nur 6, Kupferplatinchlorid höchstens 18 Mol. NH_3 addiert, so wurde ein Überschuß von Ammoniak dadurch bedingt, daß $\text{CuPtCl}_6 \cdot 18\text{NH}_3$ sich sonst unter Abscheidung von Kupferhydroxyd nach längerem Stehen zersetzt. Die Untersuchung im sichtbaren Teile des Spektrums geschah am Gitterspektrographen unter Belichtung einer Spektralplatte aus der Fabrik von Wratten u. Wainwright in St. Croyden (England) mit einer Nernstlampe und Ablesung nach den Linien des Heliumspektrums, jene im Ultraviolett an einem Steinheilschen Quarzspektrographen, unter Belichtung einer Kolorplatte mit der Eisenbogenlampe und Ablesung des erhaltenen Absorptionsspektrums mittels einer Standardplatte, welche das Eisenspektrum bis zur Schwingungszahl 4000 enthielt. Die Lösung, durch welche das Licht ging, befand sich in beiden Fällen in einem nach seinem Erfinder so benannten Balygefäße, dessen Quarzplatte mit Siegellack angekittet war. Da Siegellack aber in Ammoniak etwas löslich ist,

<i>d</i>	$\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$	$\text{CuPtCl}_6 \cdot 18\text{NH}_3$	$\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$	$\text{CuPtCl}_6 \cdot 18\text{NH}_3$
100	2922	2666	1842	2079
80	2922	2666	1821	2000
60	2951	2687	1795	1994
50	2967	2772	1761	1950
40	3037	2803	1490	1920
35	3069	2823	1483	1890
30	3113	2823	1466	1852
25	3142	2834	1460	1815
20	3204	2843	1453	1770
17	3225	2907	1433	1725
15	3341	2907	1433	1672
12	3341	2951	1433	1497
10	3366	2951	1433	1497
8	3404	3037	1433	1497
6	3413	3125	1433	1497

mußte für jeden Versuch frische Lösung genommen und schnell gearbeitet werden. Die Schichtdicke variierte von 6—100 ccm.¹

Die Absorption ist bei beiden Ammoniakaten eine kontinuierliche, erfolgt am langwelligen Ende des Sichtbaren und im Ultra-

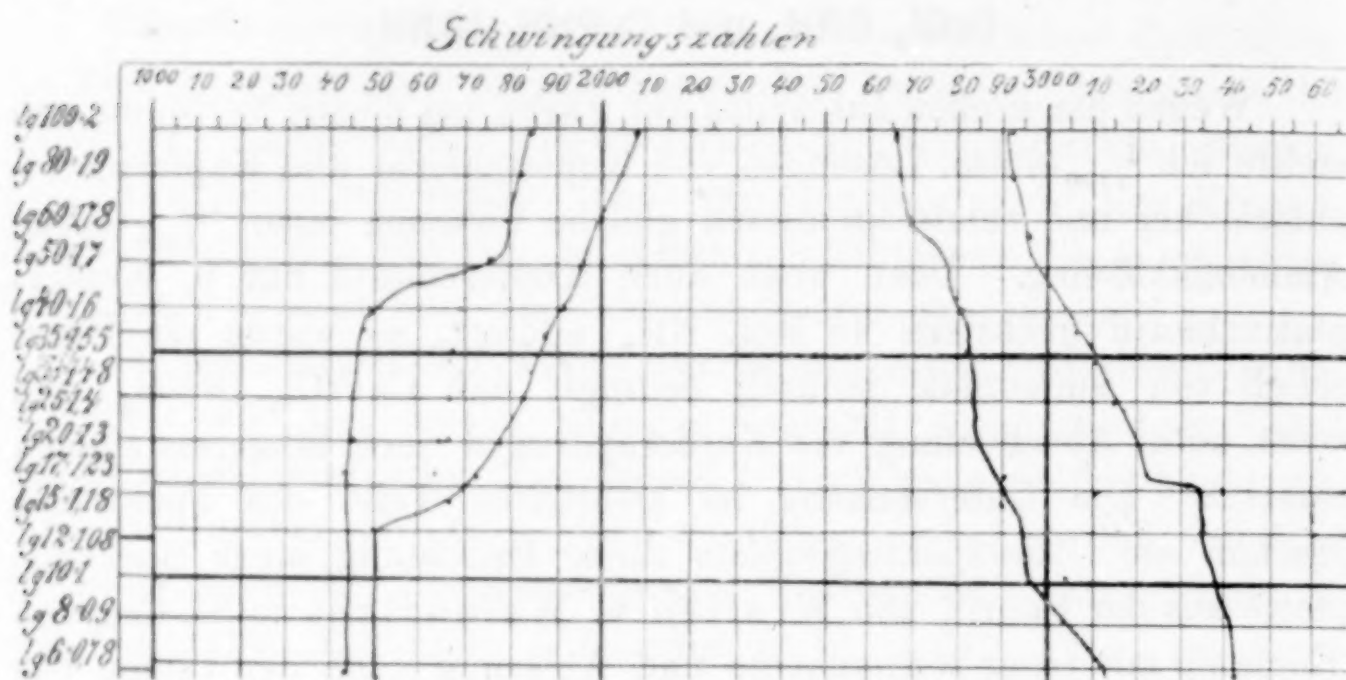


Fig. 2.

violett und läßt das zwischenliegende Gebiet für den Durchgang des Lichtes frei. Bei $\text{CuPtCl}_6 \cdot 18\text{NH}_3$ ist dieser Streifen infolge des Einflusses des rotbraunen Ions PtCl_6 beiderseits schmaler.

II. Anhang.

Tensionsmessungen an Ammoniakaten.

Die Tensionsmessungen wurden mittels des VAN'T HOFFschen Tensimeters² ausgeführt. Als Maßflüssigkeit wählte ich Quecksilber, als Trockenmittel Kaliumbisulfat. Das zu verwendende Metallsalz (ca. 5 g) wurde zuerst pulverisiert, dann getrocknet, danach schnell aus dem Wäge- ins Pulverglas geschüttet, wenn zusammengebackt, in demselben eilig zerstoßen, mit Glaspulver vermischt und mit Ammoniak verbunden. Ich leitete das Gas stets in langsamen Ströme darüber, da sonst zu starke Erwärmung eintritt. Danach füllte ich das gebildete Ammoniakat schnell aus dem Pulverglase in das Tensimeter ein, damit möglichst wenig Gas exhaliiert wurde.

¹ Vgl. KAYSERS Handbuch der Spektroskopie.

² Vgl. OSTWALD-LUTHER, Physikochemische Messungen, 2. Aufl., S. 172; Zeitschr. physik. Chem. 1, 1; 17, 52.

Darauf schmolz ich drei Glasrohrenden des Tensimeters ab, kühlte das Ammoniakat mittels Kohlensäure-Äthergemisch ab und evakuierte den Apparat in liegender Stellung mittels der BABO-KRAFT-HANSEN-schen¹ Wasser-Quecksilberluftpumpe bis auf 1 mm. Ein stärkeres Vakuum ließ sich nicht erzielen, da der das Tensimeter mit der Pumpe verbindende Schlauch trotz seiner Dicke stets minimale Mengen Luft durchließ. Nachdem der Apparat luftleer gepumpt war, schmolz ich das letzte Glasrohrende unter gleichmäßiger Erhitzung mit zwei Brennern zur Verhütung nachträglichen Springens ab, nahm die Kältemischung fort, stellte das Tensimeter aufrecht und beobachtete ab und zu das Steigen des Dissoziationsdruckes mit der Temperatur. Wenn sich, manchmal erst nach mehreren Nächten, konstanter Druck eingestellt hatte, so machte ich bei der jeweiligen Zimmertemperatur die erste Ablesung. Danach stellte ich den Apparat in einen von Köhler in Leipzig gelieferten Thermostaten, der infolge einer in die Vorderwand eingesetzten Glasscheibe bequeme Ablesungen gestattete, ohne daß ich das Tensimeter aus dem Wasser herauszunehmen brauchte, was Abkühlung der Substanz und Verminderung ihrer Tension bewirkt hätte. Ich erwärmte zunächst das Wasser mittels der beiden unter dem Thermostaten angebrachten kleinen Brenner bis ca. 35° und las in kleinen Abständen die Drucke ab. Danach füllte ich den Thermostaten mit 60—70° warmem Wasser und ließ es allmählich bis auf Stubenwärme abkühlen. Stets sorgte eine mittels einer Turbine in rasche Umdrehungen versetzte LUTHERsche Zentrifugierpumpe² für gehörige Zirkulation des Wassers. Wenn die bei Erwärmung und Abkühlung des Wassers bei derselben Temperatur gemachten Ablesungen untereinander übereinstimmten, so war dies ein Zeichen für richtige Funktion des Thermostaten. Die Skala des Tensimeters reichte zwar nur bis 300 mm, gestattete aber, noch Drucke bis 330 mm abzuschätzen. Die abgelesenen Temperaturen und Drucke wurden, um sie auf ihre Verlässlichkeit hin zu prüfen, in ein Koordinatensystem eingetragen. Wenn die so erhaltene Temperatur-Druckkurve normalen Verlauf, also keinen Knick zeigte, so war hierdurch die Exaktheit der Tensionsmessung verbürgt. Die Richtigkeit der Resultate hängt freilich außerdem noch von der Darstellung der gasabspaltenden Substanz ab.

¹ WEYLS Handbuch der Methoden der organischen Chemie, S. 265.

² Chemik.-Zeitg. 1908, Nr. 22.

Kupfersalze.

$\text{CuCl} \cdot 3\text{NH}_3$. Ablesung bei Zimmertemperatur: I. 167 mm bei 17.1° ; II. 170 mm bei 16.7° .

t	I.	II.	t	I.	II.	t	I.	II.
30°	334 mm	340 mm	20°	196 mm	199 mm	10°	112 mm	114 mm
25°	263 „	264 „	15°	149 „	153 „	5°	85 „	88 „

$\text{CuJ} \cdot 3\text{NH}_3$. Dessen Druck stieg weit schneller an und überstieg über Nacht die meßbare Grenze.

Quecksilbersalze.

$\text{HgCy}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Ablesung bei Zimmertemperatur: I. 6 mm bei 19° ; II. $8\frac{1}{2}$ mm bei 23° .

t	I.	II.	t	I.	II.	t	I.	II.
59°	87 mm	— mm	50°	57 mm	58 mm	40°	$34\frac{1}{2}$ mm	$34\frac{1}{2}$ mm
55°	73 „	76 „	45°	45 „	$45\frac{1}{2}$ „	35°	25 „	$27\frac{1}{2}$ „

t	I.	II.	t	I.	II.
30°	$18\frac{1}{2}$ mm	20 mm	15°	6 mm	8 mm
25°	$15\frac{1}{2}$ „	$14\frac{1}{2}$ „	10°	4 „	5 „
20°	$8\frac{1}{2}$ „	11 „	5°	3 „	— „

$\text{K}_2\text{HgJ}_4 \cdot 2\text{NH}_3$.

55°	272 mm	25°	62 mm
50°	$231\frac{1}{2}$ „	20°	$47\frac{1}{2}$ „
45°	187 „	15°	35 „
40°	$147\frac{1}{2}$ „	10°	24 „
35°	111 „	5°	$17\frac{1}{2}$ „
30°	85 „	0°	17 „ (in Eiswasser).

Nickelsalze.

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$. Ablesung bei Zimmertemperatur: I. 8 mm bei 19° ; II. 8 mm bei 20° .

50°	30 mm	25°	$7\frac{1}{2}$ mm
45°	24 „	20°	$5\frac{1}{2}$ „
40°	18 „	15°	$4\frac{1}{2}$ „
35°	$13\frac{1}{2}$ „	10°	4 „
30°	10 „	8°	4 „

$\text{NiBr}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ wurde, weil $\text{NiBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sich beim Erhitzen zersetzt, direkt aus Nickel dargestellt, über das ich in der Rotglut

nacheinander H, CO₂, Br, wieder CO₂ und NH₃ leitete. Ablesung beim Stehen des Apparates in der Luft: 8 mm bei 14°.

55°	30	mm	30°	15	mm
52°	27	„	25°	12	„
50°	24	„	20°	10	„
45°	19	„	15°	8½	„
40°	18½	„	10°	7½	„
35°	17	„	5°	6½	„ (in der Winterluft).

NiJ₂.6NH₃. Während Chlorid und Bromid durch Erhitzen entwässert und dann mit Ammoniak verbunden wurden, stellte ich das Ammoniakat des Jodids dadurch her, daß ich NiJ₂.6H₂O, das beim Trocknen Jod abspaltet, in kochendes konzentriertes Ammoniak eintrug und durch Erkaltenlassen der tiefblauen Lösung auskristallisierte. Nach Trocknen auf Ton leitete ich noch einmal NH₃ darüber.

t	I.	II.	t	I.	II.
52°	83 mm	88½ mm	30°	38 mm	40 mm
50°	76½ „	80½ „	25°	34 „	35 „
45°	64½ „	65 „	20°	28 „	28 „
40°	53 „	50½ „	15°	23 „	23 „
35°	44 „	44 „	10°	— „	18 „

Da bei dieser Darstellungsart dem Präparat noch Spuren von Kristallwasser anhafteten, so ergab aus den Elementen bereitetes NiJ₂.6NH₃ kleinere Drucke:

50°	37 mm	35°	24 mm	20°	11½ mm
45°	32 „	30°	20 „	15°	8½ „
40°	28 „	25°	16 „	5°	5½ „

Kobaltsalze.

CoCl₂.6NH₃. Erste Ablesung: 34 mm bei 16°.

50°	123½ mm	35°	87 mm	20°	55 mm
45°	115 „	30°	75½ „	15°	46 „
40°	102½ „	25°	65 „		

CoBr₂.6NH₃. Ablesung bei Zimmertemperatur: 13 mm bei 18½°.

50°	52½ mm	35°	29½ mm	20°	12 mm
45°	45 „	30°	22 „	15°	10 „
40°	37 „	25°	15 „	10°	8½ „

CoJ₂.6NH₃, wegen Zersetzlichkeit des Hydrats aus den Elementen dargestellt.

50°	203 $\frac{1}{2}$ mm	30°	87 mm	10°	47 mm
45°	172 „	25°	76 „	5°	39 „
40°	143 „	20°	63 $\frac{1}{2}$ mm		
35°	119 $\frac{1}{2}$ „	15°	54 $\frac{1}{2}$ „		

NiSO₄.6NH₃. Das Hexahydrat wurde bei ca. 350° getrocknet. Meine Resultate stimmen mit dem von LEY und WINKLER¹ gefundenen Werte (27 mm bei 25°) gut überein.

50°	82 mm	30°	31 $\frac{1}{2}$ mm	10°	12 $\frac{1}{2}$ mm
45°	67 $\frac{1}{2}$ „	25°	24 „	5°	11 „
40°	53 „	20°	17 $\frac{1}{2}$ „	0°	— „
35°	39 $\frac{1}{2}$ „	15°	14 „		

Vorliegende Untersuchung wurde von Pfingsten 1907 bis zum Schluß des Sommersemesters 1910 im Chemischen Laboratorium der Universität zu Leipzig ausgeführt und im darauffolgenden Jahre im Chemischen Institute der Universität zu Rostock ergänzt. Dem Vorstande des erstgenannten Institutes,

Herrn Geheimrat A. HANTZSCH,

bin ich für die Überlassung der reichen Hilfsmittel desselben, dem Direktor des hiesigen Laboratoriums,

Herrn Prof. A. MICHAELIS,

für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse zu bleibendem Danke verpflichtet.

¹ Inaugural-Dissertation von JOHANNES WINKLER, Leipzig 1910.

Leipzig, Chem. Laboratorium d. Universität und Rostock, Chem. Institut d. Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Mai 1912.

Die Bildung von Metallnitriden aus Sulfocyaniden und Cyaniden.

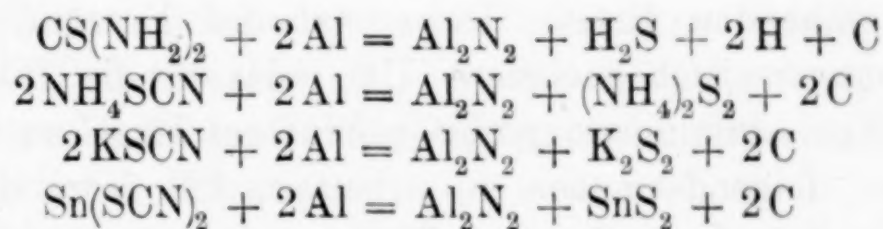
Von

A. C. VOURNASOS.

In einer früheren Arbeit¹ habe ich zum ersten Male gezeigt, daß gewisse freie Elemente wie Bor, Aluminium und Cer die Eigenschaft besitzen, Cyanverbindungen und besonders die Alkali-cyanide in einer glatt verlaufenden Reaktion zu reduzieren.

Seitdem habe ich eine Reihe neuer Untersuchungen ausgeführt über die Einwirkung dieser Elemente auf Sulfocyanide. Ich habe nun feststellen können, daß diese Verbindungen auch reduzierbar sind, und ich bin so zu einigen Reaktionen von allgemeinem Interesse geführt worden.

Das metallische Aluminium in Form eines unfühlbaren Pulvers, das ich zuerst untersucht habe, bietet ein ausgezeichnetes Mittel, Kohlenstoff-Stickstoff- und Schwefel-Kohlenstoff-Stickstoffverbindungen zu reduzieren. Die folgenden Reaktionen können alle mit diesem Metall durchgeführt werden:



Sie verlaufen bei höherer Temperatur und liefern eine nicht konstante Menge Aluminiumnitrid, das in jedem Fall mit Kohlenstoff gemischt ist, der sich bei den Reaktionen in Form von Ruß abscheidet. Die anderen reduzierenden Elemente wirken auch in der gleichen Weise.

Die verschiedenen Versuchsergebnisse, die ich im Laufe meiner Untersuchungen erhalten habe, sowie die Arbeitsweise sind auf den folgenden Seiten beschrieben.

¹ A. C. VOURNASOS, *Bull. Soc. Chim.* [4] 9 (1911), 506; *Chem. Centrbl.* 1911 II, 68.

Aluminium und Sulfocyanide.

Der hier beschriebene experimentelle Teil kann auch auf die meisten anderen Fälle Anwendung finden. — Ich benutze die Sulfocyanide von Kalium und Ammonium.

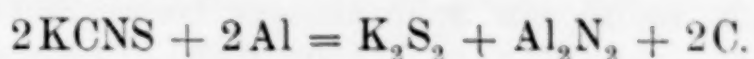
Das Aluminium muß als feines, vollkommen trockenes Pulver angewandt werden; ebenso das Kaliumsulfocyanid, das zuerst gepulvert wird, so daß es als weißes Mehl erscheint, und das man dann in einem Trockenschrank bei 80° 15—20 Stunden trocknet und nach der Trocknung ebenso wie das Aluminium in einem ausgepumpten Schwefelsäure-Exsikkator aufbewahrt.

Man stellt darauf ein Gemisch von 27 Teilen Aluminium und 100 Teilen Kaliumsulfocyanid her, und zwar in möglichst inniger Mischung. Bevor man die Reaktion ausführt, muß man das Gemisch nochmals trocknen. Zu diesem Zweck läßt man es 24 Stunden lang oder noch länger im luftleeren Raum über Schwefelsäure stehen. Da das Sulfocyanid die Feuchtigkeit außerordentlich leicht anzieht und sehr fest hält, muß man versuchen, ein völlig wasserfreies Gemisch herzustellen, denn nur mit diesem verläuft die Reaktion augenblicklich und sehr gut.

Das trockne Gemisch wird schnell in einen Porzellantiegel eingefüllt, und zwar bis zum Rande; dann bringt man die Masse zur Entzündung. Diese kann man augenblicklich hervorrufen mit Hilfe einer kleinen Zündpille aus Magnesiumpulver und Bariumsuperoxyd oder auch einfacher durch Berührung der Oberfläche des Gemisches mit einem glühenden Eisen. Diese Art der Entzündung ist für einen Vorlesungsversuch geeignet. Um indessen die Bildung einer gewissen Menge Aluminiumoxyd bei geöffnetem Tiegel zu verhindern, ziehe ich vor, folgendermaßen zu arbeiten: Ich setze den gut zugedeckten Tiegel auf ein Stück Asbestpappe, das mit einem Loch versehen ist, in dem der Boden des Tiegels gerade hineinpaßt. Auf diese Weise kann man den Boden des Tiegels allein unterhalb der Asbestschicht erhitzen. Ich bediene mich zu dieser Erhitzung der Flamme des Sauerstoffgebläses. Sobald die Temperatur des Tiegels an dieser Stelle Weißglut erreicht, tritt eine lebhafte Reaktion ein, das Erglühen zieht sich lebhaft durch den ganzen Tiegel, indem es vom Boden nach dem Rande fortschreitet, wo dann violette Flammen hervorbrechen. Die Temperatur der Reaktion ist zu 900° bestimmt worden.

Man läßt den Tiegel sich abkühlen und erhält nach dem Zer-

brechen eine feste schwarze glänzende Masse, die 9—10% freie Kohle und 9—11% Stickstoff enthält, den man durch längeres Kochen eines Teiles dieser Masse mit überschüssigem Natriumhydroxyd als Ammoniak bestimmte. Die Ziffern, welche man erhielt, entsprechen dem Reaktionsverlauf:



Bei erhöhter Temperatur, die durch die Hauptreaktion hervorgerufen wird, kann auch eine andere Nebenreaktion stattfinden, nämlich:



Dieser Reaktionsverlauf erklärt die Tatsache, daß man beim Behandeln der erhaltenen Masse mit Wasser anfangs eine heftige Schwefelwasserstoffentwicklung erhält, die von der Zersetzung des Aluminiumsulfids mit kaltem Wasser herrührt. Die zerriebene Masse wird ausreichend mit viel kaltes Wasser gewaschen. Das dabei erhaltene Produkt gibt beim Kochen mit Wasser Ammoniak und Aluminiumhydroxyd; mit den Alkalihydroxyden verläuft diese Zersetzung sehr schnell.

Die Reduktion von Ammoniumsulfocyanid und von Schwefelharnstoff verläuft vollkommen analog. Ich habe eine Mischung von 27 Teilen Aluminiumpulver mit 80 Teilen Sulfocyanid in Form eines unfehlbaren Pulvers hergestellt; das Gemisch muß sehr innig und vollkommen trocken sein. Die Reaktion geht, wie im vorher beschriebenen Fall vor sich, indessen ist die erhaltene Masse schwammig, weil sich ein Teil von $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ bei der Reaktionstemperatur verflüchtigt. Diese teilweise Verflüchtigung verhindert die Bildung von Al_2S_3 in merklicher Menge.

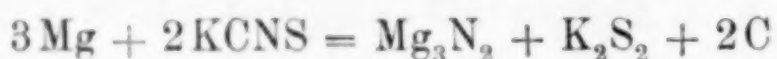
Die schwammige schwarze Masse wurde zuerst fein gepulvert, dann bei 45° mit Alkohol gewaschen, bis das ganze lösliche Sulfid entfernt war und hierauf zuerst im leeren Raum, dann bei 80° im Trockenschrank getrocknet.

0.8234 g Substanz gaben 0.6021 Al_2O_3 , also 51.06%. Das Gemisch von $\text{Al}_2\text{N}_2 + \text{C}_2$ enthält theoretisch 51.02% Aluminium. — 0.5852 g Substanz gaben 0.1846 g NH_3 , was 25.94% Stickstoff entspricht, während sich berechnet 26.38%.

Die Einwirkung von amorphem Bor auf die Sulfocyanide ist genau der des Aluminiums gleich. Es bildet sich dabei außer dem Borstickstoff, auch Borsulfid, das sich fast vollkommen verflüchtigt.

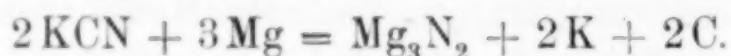
Magnesium und Cyanide.

Dies Metall ist ein ebenso energisches Reduktionsmittel für die Sulfocyanide und Cyanide, wie die vorher beschriebenen Körper. Wegen seiner großen Affinität für den Stickstoff vereinigt es sich mit dem in den Sulfocyaniden und Cyaniden enthaltenem Stickstoff sehr leicht. Ich stellte ein sehr inniges Gemisch von 24.3 Teilen unfühlbarem Magnesiumpulver mit 67 Teilen gepulvertem Kaliumsulfocyanid oder 54 Teilen Ammoniumsulfocyanid her; die Masse muß wie beim Aluminium behandelt werden. Sie stellt ein Pulver dar, das ebenso leicht entzündbar ist wie Schießpulver; die Reaktion



ist stark exotherm; so findet Bildung einer gewissen Menge von MgS statt (weniger mit NH_4SCN), das sich mit Wasser in der Kälte zersetzt unter Bildung von Schwefelwasserstoff; dieser verbindet sich mit dem Ammoniak, das gleichzeitig durch Zersetzung von Mg_3N_2 gebildet wird. Die grauschwarze, matte Masse, die man mit sehr trockenem NH_4CNS erhält, wird fein gepulvert und dann im Exsikkator aufbewahrt. Sie enthält im Mittel 28—32% Magnesiumnitrid anstatt 37.7%, die die Theorie fordert.

Mit den Alkalicyaniden verlaufen die Reaktionen viel ruhiger, und die Ausbeute an Nitrid ist beträchtlich höher. Das Gemisch wird hergestellt aus 72 Teilen Magnesium mit 130 Teilen sehr fein gepulvertem und ganz trockenem Kaliumcyanid. Man erhitzt dies Gemisch in einem gutverschlossenen Tontiegel in der Gebläseflamme (650—700°) 15—20 Minuten lang:



Man erhält eine mattschwarze Masse, die mit kaltem Wasser eine heftige Reaktion gibt, die von einer schwachen Explosion begleitet ist; diese ist zurückzuführen auf freies Kalium, welches in der Masse verteilt ist und Wasserstoff liefert, während gleichzeitig durch Zersetzung von Mg_3N_2 Ammoniak entwickelt wird. Bei einer Temperatur oberhalb 1000° kann folgende umkehrbare Reaktion stattfinden:



sie gibt Veranlassung zur Bildung einer kleinen Menge von Kaliumkarbid, das mit Wasser Acetylen liefert. ERDMANN¹ hat feststellen

¹ *Journ. prakt. Chem.* [2] 59, 1.

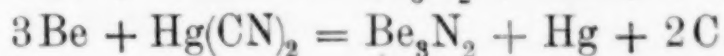
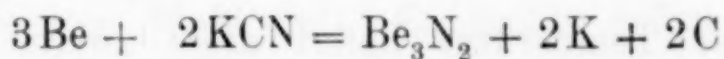
können, daß die Cyanide der Alkalimetalle und der Erdalkalimetalle unter der Einwirkung von Magnesium die entsprechenden Karbide liefern können.

Von der erhaltenen Masse, die aus $\text{Mg}_3\text{N}_2 + 2\text{K} + 2\text{C}$ besteht, und in einem Vakuumexsikkator bis zum völligen Erkalten aufbewahrt wird, wiegt man eine kleine Menge ab und bestimmt darin das Ammoniak durch Destillation.

1.2482 g Substanz lieferten 0.1742 g Ammoniak = 11.48% Stickstoff, an Stelle der berechneten 12%, wenn man Kalium in Form von KOH annimmt.

Berylliumnitrid.

Das Beryllium ist zu den Reaktionen mit Cyaniden sehr geneigt. Die Gleichungen



sind quantitativ realisierbar, wenn man ein sehr inniges und trockenes Gemisch von einem Teil Berylliumpulver mit 5 Teilen Kaliumcyanid oder 9.5 Teilen Quecksilbercyanid bei 650—700° 15—20 Minuten nach den obigen Angaben erhitzt.

Das Quecksilbercyanid, das auch bei den anderen Elementen B, Al, Mg, Ca, Ce und La benutzt werden kann, wird mit dem Beryllium innig gemischt, und dies Gemisch in einen Porzellantiegel gebracht, den man mit einer kleinen Scheibe Asbest bedeckt, auf welche man eine kleine Eisenplatte legt; man erhält auf diese Weise einen guten und festen Verschluß. Die Erhitzung findet in einem Abdampfkasten mit einem kräftigen Teclubrenner statt. Wenn man Kaliumcyanid benutzt, so verfährt man wie beim Magnesium.

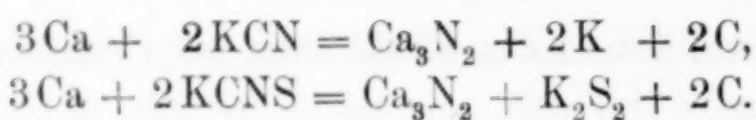
Man erhält auf diese Weise eine infolge Abscheidung von Kohle schwarze Masse, aus der die mechanische Trennung des Nitrids sehr schwierig ist, da dieses sich mit Wasser leicht zersetzt selbst bei gewöhnlicher Temperatur. Demnach wurde eine kleine Menge der erhaltenen und im Exsikkator aufbewahrten Masse direkt auf Ammoniak untersucht.

1.8760 g Substanz lieferten 0.3092 g NH_3 , was 13.54% Stickstoff entspricht, während man theoretisch 14.63% berechnet, vorausgesetzt, daß in der Masse $\text{Be}_3\text{N}_2 + 2\text{K} + 2\text{C}$ das Kalium als KOH vorhanden ist; demnach ist die Ausbeute an Berylliumnitrid 26.7%, während die Theorie 28.8% fordert.

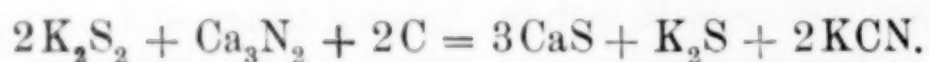
Das auf diese Weise zum ersten Male dargestellte Berylliumnitrid erwies sich bei der Prüfung der bei der Reaktion mit Quecksilbercyanid erhaltenen Masse unter dem Mikroskop als ein weißes amorphes Pulver, das von Wasser besonders bei Siedetemperatur und noch leichter von Alkalien unter Bildung von Ammoniak und Berylliumhydroxyd zersetzt wird. Das letztere ist im Überschuß von Alkali löslich.

Calcium und die Cyanide.

Metallisches Calcium ist ein ausgezeichnetes Reduktionsmittel für die bei hohen Temperaturen stabilen Cyanide und Rhodanide:



Bei erhöhter Temperatur liefert diese zweite Reaktion auch Calciumsulfid:



Das Gemisch wird hergestellt aus 12 Teilen Calciumfeilspähnen mit 13 Teilen Kaliumcyanid oder 20 Teilen Kaliumrhodanid; man füllt es in einen Tiegel, den man mit einem Stück Asbest und einer kleinen Eisenplatte bedeckt, erhitzt ihn und behandelt die Masse, wie in den beschriebenen Fällen.

Das mit Kaliumcyanid erhaltene Produkt enthält 50.4% Calciumnitrid, während sich theoretisch ein Gehalt von 52.1% für die Masse $\text{Ca}_3\text{N}_2 + 2\text{K} + 2\text{C}$ berechnet, wenn man annimmt, daß das Kalium als KOH vorhanden ist.

Athen, Chem. Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Juni 1912.

Ein neuer Meteoreisenfall in Japan.¹

Von

MASUMI CHIKASHIGÉ und TADASU HIKI.

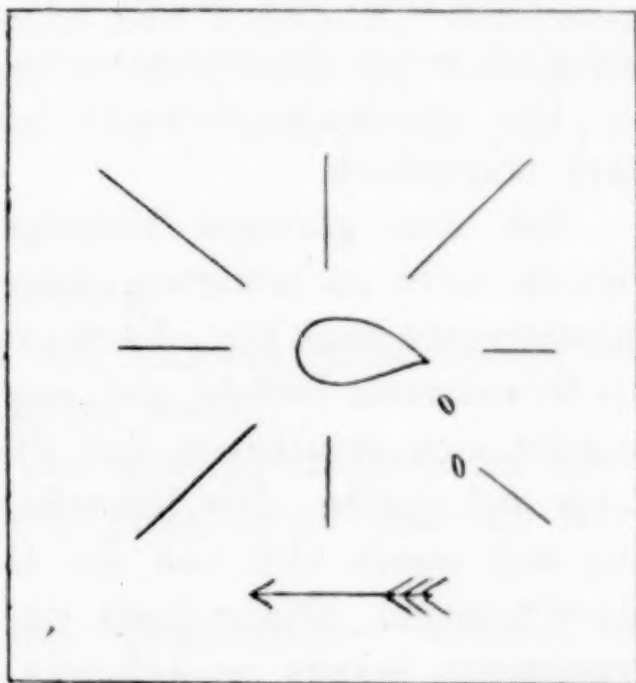
Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel.

Am 7. April 1904 um 6 $\frac{1}{2}$ Uhr morgens fiel ein Meteor in das Dorf Okauo, in der Nähe der Stadt Sasayama, Provinz Tamba, Japan. Ein Bauer bemerkte, daß eine weißglühende Masse vom nördlichen Himmel mit wunderbarem Geräusch kam und in einen nicht weit entfernten Wald fiel. Er suchte sofort nach der Fallstelle und fand so einen Eisenblock, der, mit der langen Spitze nach oben, ca. 80 cm tief in den Lehm Boden eingedrungen war. Das Loch war teilweise ringsum mit schwarzen Metalloxyden umgeben.

Zu derselben Zeit befand sich, ungefähr 30 km nördlich von dem Fundort, ein Lehrer mit seinen Schülern auf einem Ausflug. Der Lehrer sah ebenfalls den Meteorfall und schrieb uns folgendes darüber. „Auf

dem nordwestlichen Horizont, fast 70° hoch, erschien plötzlich eine weißglühende Masse. Sie hatte hinten einen Schwanz, von dem eine Schmelze in Tropfen niederfiel (siehe Figur). Die Erscheinung war nach 1—2 Sekunden am südöstlichen Himmel verschwunden, während ihr Weg noch ca. 8 Minuten lang deutlich durch einen weißen Rauch erkennbar blieb. Einige Minuten nach dem Verschwinden hörte man einen starken donnerähnlichen Schall, der ca. 1 Minute anhielt.“

Das Meteoreisen ging in den Besitz des metallurgischen Instituts unserer Universität über und wurde Okauoeisen genannt.



¹ Vgl. K. JIMBO, Beitr. z. Mineralogie von Japan, Nr. 2 (1906), S. 51.

Das Okauoeisen hatte ein Gewicht von 4742 g. Tafel II, Fig. 1 zeigt die ursprüngliche Form; die scharfe Spitze entspricht vielleicht dem von dem Lehrer beobachteten Schwanze. Das Meteoreisen wurde dann in zwei Teile gesägt. Tafel II, Fig. 2 zeigt den größeren Teil mit der Spitze, von der anderen Seite gesehen.

Die chemische Analyse ergab für das Okauoeisen folgende Zusammensetzung:

Eisen	94.85%
Nickel	4.44%
Kobalt	0.48%
Kupfer	Spur
Phosphor	0.23%

Daraus berechnet sich die mineralogische Zusammensetzung zu 98.52% Nickeleisen, 1.48% Phosphornickeleisen.

Diese Resultate zeigen, daß das Okauoeisen große Ähnlichkeit bezüglich seiner Zusammensetzung mit dem von De SOTOVILLE¹ hat.

Das spezifische Gewicht fand sich zu 7.98. Das Eisen war stark magnetisch.

Bei dem geringen Nickelgehalt waren WIDMANNSTÄTTENSche Figuren nicht zu erwarten. Der Schliff zeigte aber, wenn man mit Salpetersäure stark ätzt, NEUMANNsche Linien (siehe Tafel II, Fig. 3). Die Grundmasse besteht also aus hexaedrischem Nickeleisen. Darin befindet sich eingebettet das Phosphornickeleisen in verschiedener Form und Größe. Die Kristalle sind zuweilen mehrere Millimeter lang und lassen sich von der Grundmasse durch Behandlung mit Säure trennen. Häufig lösen sie sich schon beim Schleifen aus der Grundmasse heraus, so daß man dann auf der Schlifffläche die den herausgefallenen Kristallen entsprechenden Löcher sehen kann. Durchschnittlich jedoch sind die Kristalle bzw. die zurückgebliebenen Löcher so klein, daß sie sich der einfachen Beobachtung mit dem Auge entziehen. Dagegen heben sie sich nach elektrolytischem Ätzen in schwachsaurer Lösung oder nach Ätzen mit Kupfersulfatlösung unter dem Mikroskop deutlich als glänzende Kristalle von der Grundmasse ab. Sie kommen hauptsächlich als Nadeln mit sehr mannigfaltiger Endausbildung vor, wie Tafel II, Fig. 4—6 zeigen.

¹ A. BREZINA u. B. COHEN, Sitzungsber. d. Kaiserl. Akad. d. Wissensch. in Wien, Febr. 1904. — Die Analyse von Block III des Eisens DE SOTOVILLE ist folgende: Eisen 95.18%, Nickel 4.32%, Kobalt 0.69%, Kupfer 0.04%, Kohlenstoff 0.07% und Phosphor 0.20%. Daraus folgt: Nickeleisen 98.71%

Außer den Rhabditkristallen sieht man auf der Schlifffläche noch eine Anzahl kleiner Löcher, die möglicherweise auch von Rhabditkristallen, die, wie eben erwähnt, ja leicht aus diesem Meteoreisen ausbrechen, ausgefüllt gewesen sind.

Wir haben ein Stück des Okauoeisens $\frac{1}{2}$ Stunde auf ca. 1300° erhitzt. Die daher reichlich gebildeten Metalloxyde gaben mit dem Porzellanschmelzrohr ein leichter schmelzbares Silikat. Durch das Erhitzen hatte die Grundmasse äußerlich keine, wohl aber strukturell eine merkliche Veränderung erfahren. Auf dem Schliff bemerkt man mikroskopisch eine wohlausgebildete körnige Struktur, wie dies Tafel II, Fig. 7 zeigt. Die NEUMANNschen Linien sind verschwunden, die Zwischenräume zwischen den Körnern sind mit Metalloxyden ausgefüllt. Bemerkenswert ist, daß die Rhabditkristalle alle verschwunden sind. Wahrscheinlich sind sie während der Erhitzung in die Grundmasse hineindiffundiert. Diese Beobachtungen stimmen mit denen von BERWERTH,¹ FRAENKEL und TAMMANN,² BERWERTH und TAMMANN³ überein, haben aber insofern noch ein besonderes Interesse, als sie bei so nickelarmen (4.44%) Meteoreisen gemacht worden sind.

Zusammenfassung.

1. Das Okauoeisen gehört zu den seltenen Meteorfällen, bei denen das Herabfallen direkt beobachtet wurde.
2. Es hat eine Struktur, die aus Rhabdit enthaltenden hexaedrischen Nickeleisen besteht. Durch Ätzen erhält man die NEUMANNschen Linien.
3. Die Struktur ist bei höheren Temperaturen instabil; sie verändert sich völlig durch halbstündiges Erhitzen auf ca. 1300° .

¹ Sitzungsber. d. Kaiserl. Akad. d. Wissensch. in Wien [1] 114 (1905), 345.

² Z. anorg. Chem. 60 (1908), 416.

³ Sitzungsber. d. Kaiserl. Akad. d. Wissensch. in Wien [1] 120 (1911).

Kyoto, Chemisches Institut, Kaiserl. Universität, den 10. Januar 1912.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. April 1912.

Kryoskopische Bestimmungen in Jod.

Von

ERNST BECKMANN.

(3. Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie).¹

Mit 1 Figur im Text.

Vor längerer Zeit habe ich bereits kurz berichtet,² daß ich im Anschluß an die Ebullioskopie von Chlor und Brom sowie die Kryoskopie von Brom auch das Jod zu analogen Versuchen herangezogen habe. Kollision mit anderen Autoren zwang mich, im Interesse ungestörter Fortarbeit, bereits einige Ergebnisse vorläufig bekannt zu geben.

Die ersten Mitteilungen über Jod als kryoskopisches Lösungsmittel macht TIMMERMANS.³ Die Gefrierkonstante (K) berechnet er aus der Schmelzwärme nach der VAN'T HOFFSchen Formel $K = 0.02 T^2/w = 252.13$; aus Versuchen mit SnJ_4 im Mittel $K = 253.5$.

Die letztere Konstante hat später auch OLIVARI⁴ für seine Bestimmungen von Selen in Jod übernommen.

Indessen haben unsere Versuche ergeben, daß diese Konstante bei weitem zu hoch ist und dafür der Wert $K = 210$ gesetzt werden muß.

Für die Ausführung der Bestimmungen sei das folgende erwähnt.

Zu denselben diente ein nach unten verlängertes einfaches Gefrierrohr A mit seitlichem Tubus (Fig. 1), welches in einen Siedemantel B eingepaßt war. Durch den Verschlußstopfen ging neben dem Thermometer ein zum Handrührer gebogener Glasstab. In den zunächst nur mit Thermometer und Rührer versehenen Apparat wurde das Jod seitlich eingeschüttet und sodann in einem besonderen Paraffinölbade von 135° zum Schmelzen erhitzt. Nach Abwischen des Paraffinöls kam das Gefrierrohr in den Siedemantel,

¹ Nach gemeinsam mit RUDOLF HANSLIAN in Leipzig ausgeführten Versuchen.

² *Z. anorg. Chem.* **63** (1909), 63.

³ *Journ. chim. phys.* **4** (1905), 170.

⁴ *Rend. Acc. Lincei* **17** II, Ser. 5 (1908), 390 u. 515; **18** II, Ser. 5 (1909), 384; **19** I, Ser. 5 (1910), 488.

in welchem durch siedendes Toluol die Temperatur auf 110° eingestellt war. Nach Einsetzen des Thermometers und stetem Rühren fand prompte Kristallbildung statt; das infolge von Überkühlung eintretende Wiederansteigen der Temperatur betrug etwa 0.3° . Darauf wurde im Paraffinölbade wieder geschmolzen und die Bestimmung kontrolliert. Nach Lösen der Substanz, im Paraffinölbade, ist die Depression in analoger Weise zweimal bestimmt worden. Zu den Versuchen diente resublimiertes Jod von KAHLBAUM mit dem Schmelzpunkt 114° . Aufbewahren in einer größeren Flasche bietet den Vorteil, vor dem Einschütten die Kristalle voneinander trennen zu können.

Bereits TIMMERMAN'S hat darauf hingewiesen, daß Spuren Wasser bei den Versuchen mit Jod nicht sehr störend wirken, gleichwohl wurde das Jod über Phosphorpentoxyd aufbewahrt und das Gefrierrohr durch ein Chlorcalciumrohr geschützt. Einem geringen Aufsublimieren von größeren Mengen Jod konnte leicht durch Abschmelzen des Sublimats mit der Flamme entgegengewirkt werden.

Je nach der Heftigkeit der Reaktion, welche sich bei Einwirkung geschmolzenen Jods auf die Substanz zeigte, wurde die-

selbe entweder pulverisiert und in Tabletten gepreßt (Selen, Schwefel, Jodoform, Zinntetrajodid) oder in Tabletten in folgender Weise eingebettet. In die Presse aus Elfenbein kam zunächst eine Schicht gepulvertes Jod, dann Substanzpulver (Eisen, Wismut), dann wieder Jod. Auf diese Weise war man sicher, daß nichts von schwerem Pulver an den Gefäßwandungen hängen blieb. Natürlich war der Zusatz von Jod dem Lösungsmittel hinzuzurechnen. Wegen der stark hygroskopischen Eigenschaften des Jodids wurde später

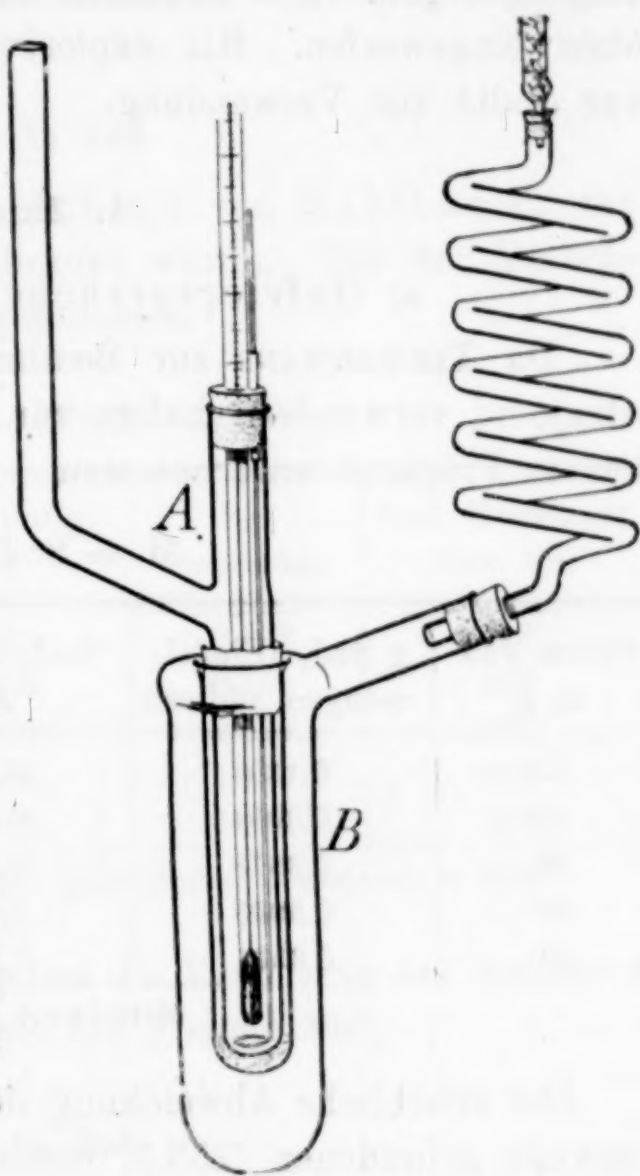


Fig. 1.

Apparat für kryoskopische Bestimmungen in Jod.

bei Eisen vorgezogen, das Metallpulver für sich zu Tabletten zu pressen.

Heftig reagierende Metalle kamen in Form von Drehspänen zur Anwendung (Zinn, Antimon, Aluminium), die in Platinnetze eingewickelt waren. Zum Schutze des Thermometers wird in diesem Falle dasselbe während des Lösungsvorganges aus der Flüssigkeit emporgezogen. Die Substanz wurde bald von der Seite, bald von oben eingeworfen. Bei explosiver Wirkung (metall. Kalium) kam nur Jodid zur Verwendung.

1. Zinn in Jod.

a) Gefrierversuche mit Zinntetrajodid.

Da TIMMERMANS zur Bestimmung der Gefrierkonstante Zinntetrajodid verwendete, haben wir die ersten Versuche ebenfalls mit diesem Präparat unternommen.

$$M. = \text{SnJ}_4 = 626.6.$$

Freies Jod in g	g SnJ_4 (Einzel- mengen addiert)	SnJ_4 in 100 g Jod	Er- niedrigung	Gef. Konstante (ber. SnJ_4)
50	0.1304	0.261	0.085	205
50	0.3054	0.611	0.208	213
50	0.3873	0.775	0.268	217
50	0.5093	1.02	0.345	212
50	0.6501	1.30	0.435	210

Mittelwert der gefundenen Konstante = 211

Die erhebliche Abweichung des Mittelwertes von dem von TIMMERMANS gefundenen (253.5) veranlaßte eine Kontrolle mit metallischem Zinn.

b) Gefrierversuche mit metall. Zinn.

$$M. = \text{Sn} = 119.$$

Freies Jod in g	g Sn (Einzel- mengen addiert)	Sn in 100 g Jod	Er- niedrigung	Gef. Konstante (ber. Sn)
49.65	0.0832	0.167	0.298	212
49.16	0.1975	0.402	0.692	205
48.73	0.2971	0.609	1.034	202
48.17	0.4302	0.893	1.515	202

Mittelwert der gefundenen Konstante = 205

In vorstehender Tabelle ist das Lösungsmittel in Abzug gebracht worden, welches in jedem Falle zur Bildung von SnJ_4 verbraucht wird.

Wie man sieht, wird die kleinere Konstante bestätigt. Unter Mitberücksichtigung der noch folgenden Versuche kann die Konstante $K = 204$ angenommen werden.

Daran, daß Zinntetrajodid monomolekular $= \text{SnJ}_4$ ist, besteht keinerlei Zweifel.

2. Antimon in Jod.

Zur Anwendung kam reinstes Antimon von Kahlbaum, das gepulvert und in Tablettenform gebracht wurde. Bei der Berechnung ist die Bildung von SbJ_5 angenommen.¹

$$M. = \text{Sb} = 120.2.$$

Freies Jod g	g Sb (Einzel- mengen addiert)	Sb in 100 g Jod	Er- niedrigung	Gef. Konstante (ber. Sb)
49.42	0.1104	0.223	0.372	200
49.10	0.1732	0.353	0.595	203
48.76	0.2339	0.480	0.803	201
48.34	0.3146	0.651	1.105	204
47.76	0.4248	0.889	1.504	202

Mittelwert der gefundenen Konstante = 202

Die vorstehenden Versuche ergeben die Verteilung des Antimons in Einzelatome und bestätigen somit die Formel SbJ_5 .

3. Arsen in Jod.

Das von Kahlbaum gelieferte reinste Arsen wurde nach dem Pulvern in Tablettenform gebracht.

$$M. = \text{As} = 75.$$

Freies Jod g	g As (Einzel- mengen addiert)	As in 100 g Jod	Er- niedrigung	Gef. Konstante (ber. As)
49.07	0.1100	0.224	0.611	205
48.32	0.1990	0.412	1.091	199
47.75	0.2663	0.558	1.467	198

Mittelwert der gefundenen Konstante = 202

¹ MOISSAN, Traité de chim. min. 2, 33.

In der vorstehenden Tabelle ist die Menge des Lösungsmittels unter Annahme der Bildung von AsJ_5 korrigiert. Der mittlere Molekularwert berechnet sich = 717 statt 709.8 für AsJ_5 . In siedendem Brom habe ich früher¹ das analoge Molekül mit 1 Atom As konstatiert.

4. Quecksilber in Jod.

Zu den Versuchen diente Quecksilberjodid HgJ_2 . Bereits TIMMERMANS hat Bestimmungen damit ausgeführt und geglaubt, daß seine gefundenen Werte 502 und 554 auf teilweise Polymerisation deuten.

$$M. = \text{HgJ}_2 = 454.$$

Freies Jod g	g HgJ_2 (Einzel- mengen addiert)	HgJ_2 in 100 g Jod	Er- niedrigung	Gef. Konstante (ber. HgJ_2)
50	0.1588	0.318	0.142	203
50	0.2740	0.548	0.239	198
50	0.4374	0.875	0.384	199
50	0.6296	1.26	0.556	201

Mittelwert der gefundenen Konstante = 200

Aus vorstehenden Versuchen ergibt sich das mittlere Molekulargewicht = 463, es stimmt also mit dem normalen Wert für $\text{HgJ}_2 = 454$ hinreichend überein. Die höheren Werte TIMMERMANS erklären sich durch seine zu hohe Konstante.

5. Kontrolle der Konstante mit Jodoform.

$$M. = \text{CHJ}_3 = 394.$$

Freies Jod in g	CHJ_3 (Einzel- mengen addiert)	CHJ_3 in 100 g Jod	Er- niedrigung	Gef. Konstante (ber. CHJ_3)
50	0.1224	0.245	0.124	200
50	0.2509	0.518	0.265	208
50	0.4030	0.806	0.419	205
50	0.6823	1.365	0.720	208
50	0.8502	1.70	0.908	210
50	0.9892	1.978	1.060	211

Mittelwert der gefundenen Konstante = 207

Nachdem sowohl eine Anzahl Metalle, die unzweifelhaft mit Jod monomolekulare Verbindungen bilden, sowie auch eine organische Substanz nahe übereinstimmende Konstanten geliefert haben, dürfen

¹ Zeitschr. phys. Chem. 46 (1903), 866.

diese Bestimmungen wohl als zuverlässig betrachtet werden. Der Mittelwert beträgt nach den mitgeteilten Bestimmungen $K = 204$.

6. Theoretische Konstante.

Nach der VAN'T HOFFschen Formel $K = 0.02 T^2/w$ wird auf Grund der von FAVRE und SILBERMANN¹ gefundenen latenten Schmelzwärme des Jods, $w = 11.71$ cal., $K = 252.13$ gefunden — in fast völliger Übereinstimmung mit dem Wert von TIMMERMANS $K = 253.5$.

Die im Jahre 1853 erhaltenen Zahlen von FAVRE und SILBERMANN werden aber bereits in den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN als nicht ganz zuverlässig angesehen.

Später hat DEWAR² aus den Dampfdruckkurven die Verdampfungswärme des festen und flüssigen Jods abgeleitet:

	Mol. Verdampfungswärme
des festen Jods (Smp. 114^0)	= 14430 cal.
„ flüssigen Jods	= 10653 „
Differenz = mol. Schmelzwärme	= 3777 cal.

Daraus ergibt sich die Schmelzwärme pro $g = 14.87$ und $K = 0.02 T^2/w = 201.4$.

7. Bestimmungen des Molekulargewichts von Aluminium in Jod.

Die gesicherte Konstante 204 gestattete die Frage zu prüfen, ob Aluminium, ebenso wie mit Brom³ auch mit Jod Moleküle mit 2 Atomen Metall bildet.

Beim Einwerfen von Aluminium in geschmolzenes Jod schmilzt das Metall, gerät ins Glühen und brennt mit rötlicher Flamme. Zum Schutz des Apparates wurde es deshalb in Platindrahtnetz eingeführt. Das Präparat war von der Aluminium-Industrie A.-G. Neuhausen (Schweiz) bezogen und als rein garantiert.

$$K = 204. \quad M. = Al_2 = 54.2.$$

Freies Jod in g	g Al (Einzel- mengen addiert)	Al in 100 g Jod	Ernie- drigung	Gef. Konst. (ber. Al_2)	Gef. Mol.-Gew.
49.12	0.0626	0.127	0.547	233	47.4
48.38	0.1156	0.239	1.009	228	48.3
47.71	0.1632	0.342	1.415	224	49.3

Mittelwert der gefundenen Konstante = 228

¹ *Ann. Chim. Phys.* **37** III (1853), 469.

² *Chem. Centrbl.* 1899 I, 244; *Chem. News* 1898, 325; *Proc. Chem. Soc.* 1898/99, 241.

³ E. BECKMANN, *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1903), 865.

Unter Annahme der Bindung von 6 Atomen Jod auf 2 Atome Aluminium ergibt sich der Mittelwert 48.3 statt 54.2 für Al_2 . Demnach unterliegt es keinem Zweifel, daß analog dem Aluminiumbromid auch das Aluminiumjodid, in seinem Halogen gelöst, annähernd der Formel Al_2J_6 entspricht.

Die erhaltenen kryoskopischen Werte mögen in der folgenden Tabelle zusammengefaßt werden:

Zur Bestimmung angewandte Substanz	Erhaltene Konstante in erstarrendem Jod
Metallisches Zinn	205
Zinntetrajodid SnJ_4	211
Metallisches Antimon	202
Metallisches Arsen	201
Quecksilberjodid HgJ_2	200
Jodoform CHJ_3	207

Mittelwert der gefundenen Konstante = 204

Mit dieser mittleren Konstante ergab die Bestimmung von Aluminium in Jod den Wert 48.3 statt 54.2 für Al_2 .

8. Alkalimetalle, bzw. deren Jodide in Jod.

Die Alkalimetalle geben, wie das auch schon TIMMERMANs bei Kaliumjodid gefunden hat, nicht die normalen, auf die gewöhnlichen Formeln der Jodide stimmenden, Werte.

a) Gelöst Kaliumjodid.

$K = 204$. $M. = KJ = 166$.

Freies Jod g	g KJ (Einzel- mengen addiert)	KJ in 100 g Jod	Ernie- drigung	Gef. Konst. (ber. KJ)	Gef. Mol.-Gew.
50	0.0791	0.158	0.110	115	293
50	0.1705	0.341	0.233	113	299
50	0.2305	0.461	0.333	122	282
50	0.3358	0.672	0.510	126	269
50	0.4454	0.891	0.685	128	265

Mittelwert der gefundenen Konstante = 121

Mittelwert des gefundenen Molekulargewichts für KJ = 281.6

Die oben mitgeteilten Werte deuten auf eine Assoziation auch in verdünnten Lösungen; das gefundene mittlere Molekulargewicht würde 1.6 KJ entsprechen.

TIMMERMANS fand bei seinen Versuchen mit Jodkalium, unter Anwendung seiner höheren Konstante 253.5, Molekularwerte von 212—279. Mit der Konstante 204 berechnen sich dieselben zu 170.6—225. Dies würde besagen, daß Jodkalium in verdünnten Lösungen normal sei ($KJ = 166$) und bei ansteigender Konzentration sich polymerisiere. Die Annahme einer teilweisen Polymerisation neben der Bildung von Polyjodiden hat schon TIMMERMANS gemacht.

b) Gelöst Rubidiumjodid.

Wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften wurde das Präparat im Wasserstoffstrom bei 120—130° getrocknet und beständig über Phosphorpentoxyd aufbewahrt.

$$K = 204. \quad M. = RbJ = 212.5.$$

Freies Jod in g	g RbJ (Einzel- mengen addiert)	RbJ in 100 g Jod	Ernie- drigung	Gef. Konst. (ber. RbJ)	Gef. Mol.-Gew.
50	0.1536	0.307	0.207	143	303
50	0.2942	0.588	0.387	140	310
50	0.4047	0.809	0.528	139	313
50	0.5209	1.042	0.676	138	314
50	0.6181	1.236	0.813	140	310

Mittelwert der gefundenen Konstante = 140

Mittelwert des gefundenen Molekulargewicht für RbJ = 310

Auch beim Rubidiumjodid zeigt sich in allen verwendeten Verdünnungen eine Neigung zur Assoziation. Das gefundene mittlere Molekulargewicht beträgt 1.46 RbJ.

c) Gelöst Cäsiumjodid.

Das stark hygroskopische Präparat wurde gleich dem Rubidiumjodid in Wasserstoff erhitzt und über Phosphorpentoxyd aufbewahrt.

$$K = 204. \quad M. = CsJ = 259.9.$$

Freies Jod in g	g CsJ (Einzel- mengen addiert)	CsJ in 100 g Jod	Ernie- drigung	Gef. Konst. (ber. CsJ)	Gef. Mol.-Gew.
50	0.2000	0.400	0.215	140	380
50	0.3210	0.642	0.351	142	373
50	0.4641	0.928	0.501	140	378
50	0.5647	1.129	0.612	141	376
50	0.8091	1.618	0.882	142	374

Mittelwert der gefundenen Konstante = 141

Mittelwert des gefundenen Molekulargewichts für CsJ = 376

Wiederum zeigt sich bei allen Konzentrationen Assoziation. Der mittlere Molekularwert ist = 1.45 CsJ.

d) Gelöst Natriumjodid.

Das Präparat wurde im Wasserstoffstrom entwässert.

$$K = 204. \quad M. = \text{NaJ} = 150.$$

Freies Jod in g	g NaJ (Einzel- mengen addiert)	NaJ in 100 g Jod	Ernie- drigung	Gef. Konst. (ber. NaJ)	Gef. Mol.-Gew.
50	0.0543	0.109	0.050	68.8	445
50	0.1327	0.265	0.085	48.1	636
50	0.2021	0.404	0.111	41.2	742
50	0.2839	0.568	0.132	34.9	878

Die vorstehenden Versuche zeigen starkes Ansteigen der Werte mit der Konzentration. Die gefundenen Molekulargewichte betragen 2.97—5.85 NaJ bei Gehalten von 0.11—0.57%.

e) Gelöst Lithiumjodid.

Auch dieses Präparat wurde durch Erhitzen im Wasserstoffstrom entwässert.

$$K = 204. \quad M. = \text{LiJ} = 134.$$

Freies Jod in g	g Li (Einzel- mengen addiert)	Li in 100 g Jod	Ernie- drigung	Gef. Konst. (ber. LiJ)	Gef. Mol.-Gew.
50	0.1333	0.267	0.131	65.8	416
50	0.2561	0.512	0.213	55.7	490
50	0.3425	0.685	0.253	49.5	552
50	0.5225	1.045	0.314	40.3	679

Wie beim Natrium sehen wir auch in den vorstehenden Versuchen das Molekül mit der Konzentration erheblich ansteigen. Es beträgt 3.1—5.07 bei Konzentrationen von 0.27—1.04.

Die Jodide der Alkalimetalle liefern also abnorm hohe, zum Teil mit der Konzentration stark ansteigende Molekularwerte.

Diese großen Molekulargewichte legen die Frage nahe, ob hier nicht das Mitausfrieren von Salz bzw. die Entstehung fester Lösungen im Spiele ist. Darüber sollen ebullioskopische Bestimmungen entscheiden.

In Jod erwiesen sich als unlöslich die Metalle Zn, Cd, Pb, Cu, Cr, Mn, Ni, Mg, ebenso CaJ_2 , SrJ_2 , BaJ_2 .

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, den 16. Juni 1912.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Juni 1912.

Neue Beiträge zur Kenntnis der Ultramarinverbindungen.

Von

L. WUNDER.

Die Anregung zu der folgenden Arbeit habe ich teils direkt mündlich von meinem Vater J. WUNDER empfangen, teils aus seinen veröffentlichten¹ und aus seinen nachgelassenen unveröffentlichten² Arbeiten über Ultramarin geschöpft. Sie ist daher, obwohl erst nach seinem Tode entstanden, zum Teil als sein Erbe zu betrachten. Von zusammenfassenden Arbeiten über Ultramarin habe ich die von BRÖGGER und BÄCKSTRÖM³, R. HOFFMANN⁴ und HEUMANN⁵ studiert und, soweit angängig, dazu Stellung genommen.

Meine Absicht war, die von HEUMANN⁵ entdeckte, von späteren Erforschern des Ultramarins auffallenderweise kaum mehr benutzte, große Reaktionsfähigkeit des blauen Ultramarins möglichst gründlich zu untersuchen. Das erste Ergebnis war die Entdeckung einer ganzen Anzahl neuer Körper von sehr charakterischen Eigenschaften, die sich aus dem blauen Ultramarin dadurch ableiten, daß das Natrium ganz oder größtenteils durch andere Metalle ersetzt ist. Während HEUMANN die (fast) vollständige Ersetzung des Natriums durch Silber, Kalium und Lithium gelang, konnte ich das Natrium auf direktem Wege durch einwertiges Kupfer, einwertiges Quecksilber, zweiwertiges Blei, zweiwertiges Eisen, Cadmium, dreiwertiges Wismut, fünfwertiges Antimon, vierwertiges Zinn, sowie teilweise, aber auf direktem Wege, durch Lithium, Ammonium, Calcium ersetzen. Eine Reihe weiterer Substitutionsversuche mit vielen anderen Metallen hat gleichfalls eine Farbenreaktion ergeben, welche auf mehr oder minder vollständigen Ersatz des Natriums durch diese Metalle schließen läßt. Durch augenblicklichen Zeitmangel war ich genötigt,

¹ *Chemiker-Ztg.* 1890, 1119 ff.; 1906, 61 u. 78; *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1876, 295 ff.

² *Chemiker-Ztg.* 1911, Nr. 25, S. 221.

³ *Zeitschr. f. Kryst.* 18, 209—276.

⁴ Braunschweig 1902, F. Vieweg.

⁵ *Ann. d. Chem. u. Pharm.* 203, 174.

die Untersuchung dieser Reaktionsprodukte auf später zu verschieben; aus dem gleichen Grund ist auch der größte Teil der oben angeführten Reaktionsprodukte noch keineswegs vollständig in theoretischer Beziehung ausgebeutet — Arbeiten, welche ich im kommenden Winter fortzuführen gedenke.

Die HEUMANNsche Methode schien mir aber auch geeignet, andere Stoffe, z. B. Reduktionsmittel, in wässerigen und in wasserfreien Lösungen, auf blaues, violettes und rotes Ultramarin einwirken zu lassen. So erhielt ich durch Reduktion eines blauen Ultramarins mit einer Lösung von gelbem Phosphor in Tetrachlorkohlenstoff eine sehr reaktionsfähige Leukoverbindung des Ultramarins; eine mit ihr vielleicht identische, gleichfalls sehr reaktionsfähige Leukoverbindung wurde auf die gleiche Weise mittels Schwefelchlorür erhalten, ferner andere Reaktionsprodukte durch Einwirkung von Phosphortrichlorid, von Wasserstoffgas, Stickoxyd, Jodlösung, Pyroschwefelsäure.

Ein Teil der in der Verfolgung der beiden eben beschriebenen Gedankengänge erhaltenen Körper zeigte sich noch reaktionsfähiger als die Ausgangsstoffe. Am merkwürdigsten in dieser Hinsicht und wohl einer der merkwürdigsten Stoffe der anorganischen Chemie überhaupt ist das durch die Einführung von Quecksilber dargestellte, graublaue Merkuroultramarin. Es verliert beim Erhitzen Quecksilber und hinterläßt ein Silikat von rein himmelblauer Farbe, dessen Farbe oberhalb 500° gelb ist; so oft man es auch erhitzt und wieder abkühlt, stets wird es in der Hitze gelb und beim Erkalten blau. —

HEUMANNs Methode bestand bekanntlich darin, blaues Ultramarin mit Silbernitratlösung im Schießrohr auf 120° zu erwärmen. Da bei Anwendung höherer Temperatur Zersetzung eintrat, vermied er stärkeres Erhitzen. Deshalb und wohl auch wegen der technischen Schwierigkeiten (des Zerspringens der Röhren bei höherem Druck) gelang ihm die Darstellung anderer Substitutionsprodukte direkt aus blauem Ultramarin nicht. Ich erinnerte mich nun einer mündlichen Mitteilung meines Vaters, daß das Reaktionsoptimum des blauen Ultramarins bei etwa 180° liege. Ich erwartete daher eine kräftigere Einwirkung von seiten solcher Stoffe oder Lösungen, welche direkt oder im Schießrohr auf die Temperatur von 180° gebracht werden konnten und begann daher meine Versuchsreihe durch Kochen von blauem Ultramarin mit einer gesättigten Chlorcalciumlösung. Das Ultramarin blieb blau, aber die Untersuchung ergab tatsächlich, daß

es neben Natrium beträchtliche Mengen von Calcium enthielt. Eine quantitative Bestimmung wurde nicht ausgeführt.

Um auch mit anderen Lösungen der Temperatur von 180° möglichst nahe zu kommen, schloß ich die Schießröhren aus schwer schmelzbarem Glas, die mir anfangs fast stets explodierten, in eine schmiedeeiserne Bombe ein, welche mit Seesand gefüllt und zugeschraubt wurde. Vor dem Zuschrauben wurde der Seesand durch periodisches, saches Aufstoßen der Bombe auf den Boden so dicht als möglich eingestampft. Dieses Mittel half so gut, daß fortan nur noch ungefähr 10% der Röhren explodierten, und zwar ohne Knall; die Gase entwichen aus der Bombe unter Zischen.

Bei den Versuchen, das Natrium des blauen Ultramarins durch dreiwertige Metalle zu ersetzen, stellte sich heraus, daß fast in allen Fällen Zersetzung des Ultramarins eintrat. Ein hierher gehöriger Fall, die Zersetzung des blauen Ultramarins durch Alaunlösung, war schon lange bekannt, wurde aber irrigerweise durch die hydrolytische Dissoziation des Alauns erklärt: die Säure sollte die Zersetzung bewirken. Versuche mit anderen, hydrolytisch stark gespaltenen Salzen zwei- oder einwertiger Metalle, z. B. mit Calciumchlorid, Kupferchlorid, Kupfersulfat u. a. ergaben aber die Haltlosigkeit dieser Auffassung.

Das letzte Ziel aller Arbeiten über Ultramarin muß die Aufdeckung seiner Konstitution sein. Aber selbst die Aufstellung einer nur empirischen Formel für das Ultramarinmolekül wird bis auf weiteres durch die Tatsache erschwert, daß die bisher bekannten Ultramarinverbindungen ausnahmslos verunreinigte isomorphe Mischungen von mehreren Silikaten sind. Es ist weder möglich, das Gemisch von den mechanischen Verunreinigungen gänzlich zu befreien, noch die einzelnen isomorphen Bestandteile voneinander zu trennen. Dies haben BRÖGGER und BÄCKSTRÖM¹ in unanfechtbarer Weise bewiesen. Da die hier zu beschreibenden Stoffe aus diesen unreinen isomorphen Mischungen dargestellt sind, gilt für sie das gleiche. Trotzdem haben sie auch wertvolle theoretische Aufschlüsse gebracht; u. a. den Beweis, daß auch violettes und rotes Ultramarin als chemische bzw. mineralogische Individuen aufzufassen sind und nicht, wie R. HOFMANN² wenigstens vom violetten glaubt, als mechanische Gemische.

¹ l. c.

² l. c., S. 60.

I. Die Methoden der Untersuchung.

Wenn das Natrium des Ultramarins gegen das Metall der reagierenden Lösung ausgetauscht wurde, so mußte sich nach der Reaktion im Filtrat Natrium nachweisen lassen. Dieser Nachweis geschah dadurch, daß aus dem Filtrat der Überschuß des reagierenden Metalls durch Ammoniak, Ammoniumkarbonat, Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoff entfernt wurde; das übrige wurde nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eingedampft und geglüht. Der Glührückstand wurde nach dem Aussehen und durch die Flammenreaktion auf Natriumsulfat geprüft. Die bloße Änderung der Farbe des blauen Ultramarins bei der Einwirkung einer Metallsalzlösung darf nicht als Beweis für die erfolgte Substitution gelten; denn eine Farbenänderung wäre z. B. auch dadurch erklärlich, daß das Ultramarin durch den hydrolytisch entstandenen Säuregehalt der Lösung zersetzt würde und daß der entwickelte Schwefelwasserstoff sich mit dem einwirkenden Metall zu einem färbenden Sulfid verbinden würde. Aus diesem Grund ist der Nachweis des ausgetretenen Natriums und der gleichzeitige Nachweis der Abwesenheit von Aluminium im Filtrat des Reaktionsproduktes unerlässlich. Wäre nämlich eine Zersetzung des Ultramarins erfolgt, so müßte sich das Aluminium in allen Fällen, an die Säure des einwirkenden Salzes gebunden, im Filtrat finden. Wenn man dagegen im Filtrat nur Natrium und kein Aluminium findet, so kann die Substitution als erwiesen gelten.

Die Reaktionsprodukte wurden auf dem Filter mit heißem Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Dann wurde ihr qualitatives Verhalten geprüft und von einer größeren Anzahl dieser Körper quantitative Analysen ausgeführt (im ganzen bis jetzt 110 quantitative Bestimmungen). Für die hierbei geleistete Hilfe bin ich meinen jungen Freunden cand. rer. mont. WALTER THILO, stud. chem. TH. WESTPHALEN und stud rer. nat. E. WEISSENBERG zu herzlichem Dank verbunden.

II. Die Ausgangsstoffe.

Als Ausgangsstoffe benutzte ich je 1 kg dunkelblauen Ultramarins U_1 und U_2 , welche mein Vater vor mehreren Jahren in ungewöhnlicher Reinheit und Sorgfalt für diesen Zweck hergestellt und mir hinterlassen hatte. Außerdem wurden je 1 kg reines, unvermisches Violett und Rot verwendet.

Das dunkelblaue Ultramarin U_1 wurde zunächst durch wiederholtes Waschen mit heißem Wasser von den letzten Spuren

anhaftender Salze befreit, dann getrocknet und mit Schwefelkohlenstoff gewaschen, um geringe Mengen von Schwefel zu entfernen, welche fast alle Ultramarine von der Darstellung her enthalten. Zum Zweck der quantitativen Analyse wurden ca. 0.5 g in der Porzellanschale mit etwas destilliertem Wasser und 1 ccm Brom versetzt und dann unter Umrühren tropfenweise Salzsäure zugefügt. Dann wurde auf dem Wasserbad zur staubigen Trockne eingedampft, mit wenig Wasser aufgenommen und unter Zusatz von 1 ccm rauchender Salpetersäure abermals zur Trockne eingedampft. Nur so gelingt es, den Schwefel in allen Fällen vollständig zu oxydieren. Versetzt man Ultramarinblau nur mit etwas Wasser und rauchender Salpetersäure, so entweicht ein Teil des Schwefels als Schwefeldioxyd, welches von der rauchenden Salpetersäure nicht sofort und nicht vollständig zu Schwefelsäure oxydiert wird. Dagegen genügt das Eindampfen mit einem Bromüberschuß und Wasser in den meisten Fällen zur völligen Oxydation des Schwefels. Als ich aber diese Operation zu qualitativen Zwecken mit einer Probe Ultramarinrot vornahm, und nach dem Eindampfen den Rückstand auf dem Sandbad erhitze, entwich noch Schwefeldioxyd. Deshalb habe ich für quantitative Zwecke stets noch ein zweites Mal mit rauchender Salpetersäure nachbehandelt.

Der Trockenrückstand wurde mit Wasser aufgenommen, viermal rasch digeriert, filtriert und auf dem Filter vier- bis fünfmal mit kochendem Wasser gewaschen. Das Filtrat war dann in allen Fällen kieselsäurefrei. In ihm wurde zuerst mit BaCl_2 der Gesamtschwefel bestimmt, der Bariumchloridüberschuß entfernt, mit Ammoniak das Aluminium, mit Ammoniumoxalat das Calcium gefällt und der Rest nach dem Eindampfen mit verdünnter Schwefelsäure im Platintiegel abgeraucht, geglüht und als Na_2SO_4 gewogen. Die Kieselsäure wurde gleichfalls im Platintiegel gewogen und mit KAHLBAUMS Flußsäure „zur Analyse“ abgeraucht. Der meist geringe Rückstand wurde zur Tonerde gezählt.

Dieselbe Methode wurde für die Untersuchung der schwermetallhaltigen Reaktionsprodukte nur soweit abgeändert, als die Natur des Schwermetalles erforderte.

Das Ultramarinblau U_1 ergab:

SiO_2	41.30	Al_2O_3	24.54	S	13.28	Ca	0.37	Na	14.51
----------------	-------	-------------------------	-------	---	-------	----	------	----	-------

Demnach ist U_1 ein sehr kieselreiches Ultramarin, was aus einem

Vergleich mit R. HOFFMANN¹ Analyse eines kieselreichen Ultramarins hervorgeht:

SiO₂ 40.7 Al₂O₃ 24.0 S 13.6 Ca — Na 17.4

U₂ ist ein Teigblau. Es wurde gewaschen, getrocknet, mit CS₂ gewaschen und analysiert wie U₁:

SiO₂ 38.27 Al₂O₃ 29.18 S 9.33 Ca 0.7 Na 15.5

Dieses Ultramarin kann also als kieselarmes gelten. HEUMANN² fand in einem solchen:

SiO₂ 37.9 Al₂O₃ 30.5 S 8.0 Ca — Na 16.9

III. Die Substitutionsprodukte.

1. Merkuro-Ultramarin.

U₂ reagiert mit Merkuronitratlösung schon in der Kälte, U₁ bei mäßiger Wärme. Beide färben sich übereinstimmend graublau. Die Reaktion wurde im Schießrohr bei 140° während einiger Stunden vervollständigt. Beim Öffnen der Schießröhren war kein Druckunterschied und kein Geruch bemerkbar. Das Reaktionsprodukt filtrierte auffallend langsam und es erwies sich, daß das graublau opalisierende Filtrat der mit U₂ gewonnenen Substanz beim Kochen graublaue Flocken absetzte, die größtenteils aus Kieselsäure bestanden. Dem entsprechend fand sich im Filtrat davon ein geringer Aluminiumgehalt vor; offenbar war in diesem Produkt teilweise zersetztes Ultramarin vorhanden. Dagegen erwies sich das aus U₁ dargestellte Umsetzungsprodukt als bedeutend reiner, sein Filtrat war frei von Aluminium und hinterließ nach der Entfernung des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff und nach dem Eindampfen mit Schwefelsäure eine beträchtliche Menge Natriumsulfat.

Das graublaue Merkuro-Ultramarin verliert beim Erhitzen im Reagenzrohr Quecksilber und hinterläßt, wie schon erwähnt, einen Rückstand, der in der Hitze gelb, in der Kälte rein blau gefärbt ist. Von verdünnter Salzsäure wird es schon in der Kälte sofort unter Bildung eines olivengrünen, aufgequollenen Rückstandes von unreiner Kieselsäure zersetzt. Dabei wird der Schwefelwasserstoff, der auch nicht durch den Geruch wahrzunehmen ist, offenbar

¹ Lieb. Ann. d. Chem. 194, 14.

² Vgl. BRÖGGER u. BÄCKSTRÖM, l. c., S. 241.

vom Quecksilber gebunden. Dagegen tritt ein eigentümlicher scharfer Geruch auf, der weder mit SO_2 noch mit H_2S Ähnlichkeit hat, und vielleicht einer der unbekannten Oxydationsstufen des Schwefels im Ultramarin angehört. Ebenso verhält sich die Substanz zu anderen verdünnten Säuren. Beim Kochen mit Silbernitratlösung, Bleiacetatlösung, Jodkaliumlösung, Kaliumbichromatlösung tritt keine Farbänderung ein. Dagegen färbt es sich mit Natronlauge schon in der Kälte dunkel, wahrscheinlich infolge der Bildung von Quecksilbersulfid auf dem Umweg über Natriumsulfid. Mit einem Gemisch von Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd tritt Schwarzfärbung ein.

Um das Verhalten des Quecksilberultramarins in der Wärme genauer zu prüfen, wurde etwas über 0.5 g im Reagenzrohr bis zur Gewichtskonstanz auf 120° erhitzt. Das Reagenzrohr zeigte im oberen Teil einen deutlichen Beschlag von Wassertröpfchen, die Substanz erfuhr im Lauf von 5 Stunden eine Gewichtsabnahme von 2.79 %. Da sie vorher wochenlang im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet worden war und da das Kondensationsprodukt nur aus Wasser bestand, so stammt dieses Wasser wahrscheinlich aus Hydroxylgruppen.

Bei weiterem Erhitzen auf 200° beginnt die Bildung eines grauen Quecksilberspiegels mit gelben Rändern, welcher nach fünfständigem Erhitzen bis 260° keine Zunahme erfährt. Die Substanz ist um eine Tönung grauer geworden. Die gelben Ränder des Beschlages sind in Schwefelkohlenstoff nicht, in verdünnter Salpetersäure leicht löslich: sie bestehen also nicht aus Schwefel, sondern aus Quecksilberoxyd. Die graublaue Substanz wird mit 5 C, das ursprüngliche Quecksilberultramarin mit 5 bezeichnet.

Eine andere Portion der Substanz 5 wird im bedeckten Porzellantiegel 9 Stunden lang auf schwächste Rotglut erhitzt. Von der fünften Stunde ab hat die Substanz eine gleichförmig graue Farbe, die auch in der Hitze nicht anders wird, und konstantes Gewicht. Der Gewichtsverlust beträgt 51.27 %. Es ist wahrscheinlich, daß dieser Körper, der noch nicht weiter quantitativ untersucht wurde, ebenfalls ein bestimmtes Quecksilberultramarin ist. Er ist durch Säure leicht und schon in der Kälte vollständig zersetzbar.

Dieser Körper geht bei stärkerem Glühen bis zur sichtbaren Rotglut mit einem Gewichtsverlust von genau 10 % in das mehrfach erwähnte blaue, in der Hitze gelbe Ultramarin 5 B über.

5 B zeichnet sich vor allen anderen existierenden Ultramarinen durch seine Säurefestigkeit aus. Es wird von verdünnter Salz-

säure und Salpetersäure weder in der Kälte noch in der Kochhitze angegriffen. Beim Kochen mit einem Gemisch von Bromwasser und Königswasser auf dem Wasserbade ist es nach 12 Stunden noch nicht völlig zerstört. Von konzentrierter Salpetersäure wird es etwas schneller entfärbt.

Die quantitative Untersuchung der beiden Stoffe 5 und 5 B ergab:

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Gesamt-S	Natrium
5	20.34	15.03	3.91	5.99
5 B	51.92	verschüttet	10.58	6.78

Auffallend ist zunächst, daß in dem graublauen Merkuroultramarin 5 noch Natrium enthalten ist. Dieses scheint von wesentlicher Bedeutung für die Bildung des sekundären Produktes 5 B zu sein.

Der Quecksilbergehalt von 5 konnte leider nicht mehr bestimmt werden. Doch ist aus dem Gewichtsverlust beim Glühen zu schließen, daß er ziemlich bedeutend ist.

Die Anreicherung der Kieselsäure und des Gesamtschwefels in der Substanz 5 B entspricht ziemlich genau denjenigen Mengen, welche sich aus dem Glühverlust der Substanz 5 berechnen lassen:

SiO₂: 52.52 statt 51.92 in 5 B.

S: 10.10 „ 10.58 „ 5 B.

Nur der Natriumgehalt von 5 B müßte erheblich größer sein als er ist (15.46 % statt 6.78 in 5 B). Dies erklärt sich aus der Beobachtung, daß beim Glühen von 5 im Porzellan- oder Platintiegel am Rand der Masse kleine erstarrte Schaumblasen eines weißen Salzes auftreten — offenbar austretende Natriumverbindungen.

Die chemische Widerstandskraft der Verbindung 5 B findet in dem hohen Kieselsäuregehalt, die reinblaue Farbe in dem Schwefel- und Natriumgehalt eine Begründung.

5 B ist von allen bis jetzt bekannt gewordenen Ultramarinverbindungen bei weitem die kieselsäurereichste und übertrifft in dieser Hinsicht sogar die kieselsäurereichsten Varietäten des natürlichen Lasursteins (47.31 % SiO₂ nach GMELIN).¹ Möglicherweise handelt es sich um die von BRÖGGER und BÄCKSTÖM² vermutete

¹ Bei BRÖGGER u. BÄCKSTRÖM, l. c., S. 233.

² l. c., S. 247.

Verbindung $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$. Sie würde im Kieselsäuregehalt mit fast 50 % dem Körper 5 B nahe kommen; dagegen spricht freilich der Umstand, daß die obige Formel viel zu wenig Aluminiumoxyd (24.8 %) und viel zu viel Natrium (11.39 %) erfordert. Rechnet man dazu den hohen und offenbar wesentlichen Schwefelgehalt der Verbindung 5 B, so könnte man eher zu der Annahme gelangen, daß BRÖGGER und BÄCKSTRÖM sich auf falscher Fährte befinden, wenn sie den hohen SiO_2 -Gehalt der kieselsäurereichen Ultramarine in einem isomorph beigemischten, schwefelfreien Silikat begründet glauben.

2. Merkuri-Ultramarin.

Alle Versuche, das Natrium in U_1 oder U_2 gegen zweiwertiges Quecksilber auszutauschen, endigten damit, daß das Ultramarinblau als kräftiges Reduktionsmittel auf das Merkurisalz wirkte und dabei selbst teilweise zersetzt wurde. U_1 und Merkurinitratlösung reagierten schon bei gelinder Wärme unter Graublaufärbung, die zusehends heller wurde und bei 150° in ein gelbliches Weiß überging. Diese Substanz erwies sich als ein Gemisch von Kieselsäure, Aluminiumsalzen und Quecksilbersalzen, welches durch Säure nicht mehr verändert wird. Ganz ähnlich reagiert Sublimatlösung auf Ultramarinblau. In allen Fällen enthält das Filtrat des Einwirkungsproduktes reichlich Aluminium.

Beim Kochen von U_2 mit Kaliummerkurijodid entsteht ein grünlichblaues Einwirkungsprodukt von anscheinend homogener Beschaffenheit, das bis jetzt noch nicht näher untersucht wurde.

3. Cadmium-Ultramarin

wurde bei 180° in dreistündiger Einwirkung aus U_1 und konzentrierter Cadmiumchloridlösung als olivengelbe Substanz erhalten. Das Filtrat erwies sich aluminiumfrei und stark natriumhaltig. Die weitere Untersuchung ist noch im Gang.

4. Blei-Ultramarin

wurde sowohl aus U_1 und Bleinitratlösung, als auch aus U_2 und Bleizuckerlösung erhalten. Im ersten Fall erfolgte die Reaktion zwischen 120 und 150° und lieferte ein bräunlichgelbes Produkt. Durch Wägung des zum Versuch angewendeten Ultramarinblaus und der aus dem Filtrat in Form von Natriumsulfat isolierten Natriummenge wurde festgestellt, daß im Ausgangsultramarin 12.03 %

Natrium durch Blei ersetzt worden sind. Das aus U_2 und Bleizucker bei 160° erhaltene Produkt zeigt dieselben Eigenschaften. Es wird von verdünnter Salpetersäure sofort unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzt. Beim Erwärmen mit Natronlauge tritt im Verlauf einer Stunde langsam Schwarzfärbung des Pulvers ein; die überstehende, farblose Natronlauge gibt mit Schwefelwasserstoffwasser sofort schwarzen Niederschlag. Mit Alaunlösung färbt sich das Bleiultramarin schon in der Kälte schwarz, ohne daß Schwefelwasserstoffgeruch auftritt. Die bisher erwähnten Dunkelfärbungen rühren offenbar daher, daß zunächst das Ultramarin zersetzt wird und der freiwerdende Schwefelwasserstoff sekundär auf das Blei einwirkt. Auch mit Salzsäure zersetzt sich der Körper beim Erwärmen zunächst unter Dunkelfärbung, wird dann aber unter Schwefelwasserstoffentwicklung wieder hell. Jodkaliumlösung, Kaliumbichromatlösung wirken auf das Bleiultramarin auch bei mehrstündigem Kochen nicht ein, ebensowenig Natriumpolysulfidlösung, selbst nach zweimonatlicher Berührung. Erhitzt man Bleiultramarin mit Natriumnitratlösung im Schießrohr auf 190° , so tritt kein Austausch der Metalle ein. Dagegen nimmt Kochsalzlösung bei zweimonatiger Berührung mit dem Bleiultramarin, das seine Farbe nicht wesentlich ändert, so viel Blei auf, daß sie mit Schwefelwasserstoffwasser sofort Schwarzfärbung gibt.

Die quantitative Analyse des aus U_2 und Bleizucker erhaltenen Körpers ergab 19.72% SiO_2 . Denkt man sich im Ausgangsultramarin alles Natrium durch Blei ersetzt, so würde dieser Körper fast genau 20% SiO_2 enthalten.

5. Lithium-Ultramarin

entstand bei sechsstündiger Einwirkung von überschüssiger, konzentrierter Lithiumchloridlösung auf U_1 . Das Einwirkungsprodukt, unterscheidet sich wenig in der Farbe vom Ausgangsmaterial, ist aber um 4.03% leichter geworden. Dies wurde dadurch festgestellt, daß sowohl das Ausgangsmaterial als das Einwirkungsprodukt nach längerem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure gewogen wurden. Nimmt man an, daß das ganze Natrium von U_1 durch Lithium ersetzt wird, so muß das Ultramarin um 10.33% an Gewicht verlieren. Demnach scheinen etwa 40% des Natriums durch Lithium ersetzt worden zu sein. Um diese Frage näher zu prüfen, wurde das Filtrat samt den Waschwässern zur Trockne eingedampft und mit einem Gemisch von absolutem Alkohol und Äther I, welches

mit Salzsäuregas gesättigt war, behandelt. Die ungelöst verbliebene Natriumchloridmenge stimmte mit dem oben angenommenen Verhältnis gut überein. Sie wurde durch die Flammenreaktion als rein erkannt.

Beim Öffnen des Schießrohres, in welchem diese Substitution erfolgte, zeigte sich weder Druck noch Vakuum, aber ein intensiver, merkaptanähnlicher Geruch.

6. Ammonium-Ultramarin.

Dieses Substitutionsprodukt hatte bereits J. WUNDER¹ dargestellt und mit Sicherheit als solches erkannt. Ich erhitzte U_1 mit überschüssiger, gesättigter Salmiaklösung 3 Stunden lang auf 180° und fand im Filtrat 7.42% des verwendeten U_1 als Natrium vor, also gerade die Hälfte des gesamten Natriumgehaltes. Das Einwirkungsprodukt war von unverändert blauer Farbe, ließ aber beim Erhitzen, sowohl für sich als mit Natronlauge, Ammoniak fahren und verlor dabei an Intensität der Farbe. Die weitere Untersuchung ist im Gang.

7. Das Verhalten des blauen Ultramarins zu dreiwertigen Metallen.

Es ist eine für die Verwendung des Ultramarins in der Papier- und Kattunindustrie wichtige und daher längst bekannte Tatsache, daß die meisten Ultramarinsorten nicht alaunfest sind. Sie werden von Alaunlösungen schon in der Kälte anscheinend genau in derselben Weise angegriffen wie von verdünnten Säuren, d. h. unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Bildung eines farblosen, gequollenen Rückstandes. Die Reaktion dauert bei Zimmertemperatur einige Tage, während sie beim Kochen in der Regel sofort erfolgt.

Man schrieb dieses Verhalten des Alauns bisher, so viel mir bekannt geworden ist, ausschließlich seinem „sauren“ Charakter zu, d. h. also dem stark dissoziierten Zustand der Alaunlösungen. Es wäre aber auch denkbar, daß das Aluminium des Alauns an Stelle des Natriums im Ultramarin tritt und daß das gebildete Aluminium-ultramarin augenblicklich zerfällt. Gegen die erste und bisher einzige Auffassung des Vorganges sprechen zwei Gründe: erstens wird Ultramarinblau von anderen, stark dissoziierten Salzlösungen, z. B. verdünnter oder konzentrierter Chlorcalciumlösung, selbst beim Kochen

¹ Chemiker-Ztg. 1906, Nr. 7.

nicht zerstört; zweitens fand ich, daß der von BERZELIUS¹ entdeckte, sogenannte „neutrale Alaun“, der durch Kochen von Alaunlösung mit Aluminiumhydroxyd als eine dicke Lösung erhalten wird, das Ultramarinblau noch rascher zersetzt als gewöhnlicher Alaun, obgleich er nicht so stark dissoziiert ist.

Zunächst überzeugte ich mich durch Versuche mit reinen Lösungen von Aluminiumsulfat und Aluminiumnitrat, welche noch etwas stärker zersetzend wirkten, daß das Kaliumsulfat des Alauns unbeteiligt ist und daß die Natur des Säurerestes von untergeordneter Bedeutung ist. Es war zu vermuten, daß, wenn die Ursache der zersetzenden Wirkung des Alauns im Aluminium beruhte, vielleicht auch andere dreiwertige Metalle dieselbe Wirkung ausübten.

In der Tat bewirkten die Lösungen von Chromalaun, Chromsulfat, Eisenchlorid bereits in der Kälte Zersetzung des blauen Ultramarins unter Schwefelwasserstoffentwicklung. Dies ist um so auffallender, als die Lösungen dieser dreiwertigen Metalle die einzigen sind, welche schon in der Kälte das blaue Ultramarin angreifen. Um die Frage noch genauer zu prüfen, wurde eine reichliche Messerspitze voll von U_2 mit überschüssiger Chromalaunlösung auf dem Wasserbad behandelt, bis vollständige Zersetzung eingetreten war. Dann wurde das bei der Zersetzung freigewordene Chromhydroxyd von der Kieselsäure quantitativ getrennt, gegläht und gewogen. Es ergab sich, daß sein Gewicht nahezu so groß war, als es sein mußte, wenn dieses Chrom das gesamte Natrium des Ultramarins vorübergehend ersetzt hatte (1.164 g anstatt der berechneten Menge von 1.155 g). Diese Ergebnisse scheinen mir die Richtigkeit meiner Auffassung zu beweisen.

8. Ferro-Ultramarin.

Was mit dreiwertigem Eisen nicht gelingt, erfolgt spielend leicht mit zweiwertigem bei 180°. Das Ferro-Ultramarin ist gleichförmig dunkelgrau blau. Im Filtrat wurde nach der Entfernung des Eisens das aus dem Ultramarin ausgetretene Natrium nachgewiesen.

Das Ferro-Ultramarin wird durch Säuren leicht und vollständig zersetzt. An der Luft scheint es sich, auch im angefeuchteten Zustand, nicht zu oxydieren. Wäre alles Natrium durch Ferroeisen ersetzt, so müßte die Substanz 36.55 % SiO_2 und 11.75 % S enthalten. Die Analyse ergab etwas weniger, nämlich 32.44 % SiO_2 und 10.97 % S.

¹ ROSCOE U. SCHORLEMMER, Chemie, Braunschweig 1879, 2. Bd., S. 365.

9. Calcium-Ultramarin.

Eine teilweise Substitution des Natriums durch Calcium erfolgt beim Erhitzen von U_1 mit überschüssiger, konzentrierter Calciumchloridlösung bei 180° im Schießrohr. Obwohl die Farbe völlig unverändert blau bleibt, deutet ein geringes Vakuum und ein deutlicher H_2S -Geruch beim Öffnen des Schießrohrs an, daß sich ein kleiner Teil zersetzt hat. Um auf Calcium zu prüfen, wird die Substanz mit verdünnter Salzsäure zersetzt, mit überschüssigem Ammoniak versetzt und filtriert. Im Filtrat entsteht durch Ammonkarbonat und Ammonoxalat ein dicker weißer Niederschlag.

Als nach dem Öffnen des Schießrohres das Reaktionsprodukt von der überschüssigen Chlorcalciumlösung durch Filtrieren getrennt wurde, zeigte das Filtrat zunächst eine ganz neutrale Reaktion. Als es dann mit Salzsäure angesäuert wurde, traten die für die Thio-sulfate charakteristischen Reaktionen ein: erst Trübung, dann starke S-Abscheidung und starke Entwicklung von SO_2 . Dieser merkwürdige Umstand, der auf einen Austritt von Schwefel aus dem Ultramarin (in oxydierter Form) schließen läßt, bedarf noch weiterer Aufklärung durch die Feststellung des Schwefelgehaltes des Reaktionsproduktes, der bisher noch nicht vorliegt.

Gegen Säuren, Natronlauge und Alaunlösung verhält sich das Calcium-Ultramarin wie U_1 . Beim Kochen mit Ammoniumoxalat erfolgt keine Veränderung.

Die weiteren Substitutionsreaktionen mit Mangan, Nickel, Kobalt, Gold, Cer u. a. haben größtenteils Farbenänderungen ergeben, konnten aber bis zum Abschluß dieser Arbeit noch nicht untersucht werden.

IV. Andere Reaktionsprodukte des blauen Ultramarins.

1. Verhalten von U_2 beim Glühen im Wasserstoffstrom.

Etwa 1 g exsikkatortrockenes U_2 wurde im Porzellanschiffchen in einer schwer schmelzbaren Glasröhre, die von einem Asbestrohr und einer Eisenröhre umhüllt war, in einem Strome trockenen, reinen Wasserstoffgases auf dunkelste Glut (450°) erhitzt. Der abgehende Wasserstoff wurde durch zwei hintereinander geschaltete Waschflaschen geleitet, welche Bleiacetat und etwas Essigsäure enthielten. Als bald entstand in der ersten Waschflasche ein schwarzer Nieder-

schlag, der sich bei beginnender Glut rasch vermehrte. Nach einiger Zeit wurde durch Vorschalten einer frisch beschickten Waschflasche erkannt, daß sich kein Schwefelwasserstoff mehr entwickelte. Dann wurde der Versuch unterbrochen und im Wasserstoffstrom erkalten gelassen. Nachdem das Porzellanschiffchen im Exsikkator Gewichtskonstanz angenommen hatte, war sein Inhalt um 9.35% leichter geworden und hatte eine matt hellblaue Farbe angenommen. Die quantitative Untersuchung ergab, daß er sich von U_2 im wesentlichen nur durch einen geringeren Schwefelgehalt unterschied, während der Gehalt an SiO_2 und Al_2O_3 nur im umgekehrten Verhältnis des Gewichtsverlustes zugenommen hatte. Der Verlust an Schwefel betrug jedoch nur $1.44\% = \frac{1}{7}$ der aus U_2 und dem gesamten Gewichtsverlust berechneten Menge (10.29% berechnet, 8.85% gefunden). Mit diesem so berechneten Schwefelverlust stimmte die in der Vorlage als Bleisulfid enthaltene Schwefelmenge verhältnismäßig gut überein; das Bleisulfid wurde heiß gewaschen, mit HNO_3 im Porzellantiegel gelöst, mit H_2SO_4 abgeraucht und als $PbSO_4$ gewogen. Die daraus berechnete Schwefelmenge betrug $1.63\% = \frac{1}{6}$ vom Schwefelgehalt von U_2 . Daraus folgt, daß die Differenz zwischen dem gesamten Gewichtsverlust von 9.35% und dem Schwefelverlust von 1.63% durch den Austritt von Wasser zu erklären ist, das in Form von Hydroxylgruppen dem Ultramarinmolekül angehört. Diese Ansicht wurde bereits von J. WUNDER¹ in aller Bestimmtheit ausgesprochen, der diesen Hydroxylgruppen einen bestimmten Einfluß auf die Tiefe des Farbtons einräumte.

Der Schwefelverlust von 1.36% ist vorläufig nicht zu erklären. Sicher ist, daß es sich um einen Bestandteil des Ultramarinmoleküls handelt und nicht um mechanisch beigemischten Schwefel, der in bereits mitgeteilter Weise mit Schwefelkohlenstoff vorher entfernt worden war. Qualitativ verhielt sich dieses hellblaue Ultramarinanhydrid ebenso wie U_2 .

2. Verhalten von U_2 zu Jod.

Durch Kochen von U_2 mit alkoholischer Jodlösung auf dem Wasserbad und durch Erhitzen von U_2 mit Jod und Kohlenstofftetrachlorid im Schießrohr bei 180° wurde scheinbar keine wesentliche Veränderung des Blaus erzielt, außer daß die Farbe etwas

¹ Chemiker-Ztg. 1906, Nr. 7.

leuchtender wurde. Doch ließ sich aus dem zweiten Präparat mit heißem Wasser eine nicht unbeträchtliche Menge Jodnatrium ausziehen; es wurde in bezug auf seine beiden Bestandteile identifiziert. Das trockene Reaktionsprodukt unterscheidet sich von U_2 dadurch, daß es beim Erhitzen im Reagenzrohr beträchtliche Mengen Schwefel abgibt und einen weißen, zersetzten Rückstand hinterläßt, in welchem einzelne blaue Körnchen sind. Dagegen gibt U_2 beim Erhitzen nur Spuren S und SO_2 ab und bleibt schön blau. Gegen Alaunlösung verhält sich das Reaktionsprodukt wie U_2 . Die weitere Untersuchung ist noch nicht erfolgt.

3. Die Einwirkung von gelbem Phosphor auf Ultramarinblau.

Um nicht zu hohe Drucke im Schießrohr zu bekommen, löste ich den Phosphor nicht in Schwefelkohlenstoff, sondern ich beschickte das Schießrohr mit Kohlenstofftetrachlorid, einer dünnen Stange gelben Phosphors und einigen Gramm U_2 . Nach längerem Erhitzen auf 110° war noch keine Veränderung zu bemerken. Nach abermaligem, mehrstündigem Erhitzen auf etwa 150° war die blaue Farbe in fleischrot übergegangen. Nach dem Waschen mit Schwefelkohlenstoff und Trocknen war sie hell fleischfarben, fast weiß.

Dieser merkwürdige Stoff färbt sich beim leichten Erhitzen im Reagenzrohr schnell grün, beim weiteren Erhitzen blau unter gleichzeitigem Entweichen von Dämpfen und viel SO_2 . Beim Befeuchten riecht er deutlich nach Phosphorwasserstoff. Mit verdünnter Salzsäure zersetzt er sich sofort unter Schwefelwasserstoffentwicklung. Am interessantesten ist aber die Tatsache, daß dieser Körper mit Brom und Natronlauge in ein schönes, reines Blau übergeht. Dasselbe ist mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd der Fall. Das Blau ist heller als die Handelssorten, etwa von der Tönung des unter 1. beschriebenen Anhydrids.

Die quantitative Analyse ergab zunächst einen Erhitzungsverlust von nicht weniger als 18.63%. Da hierbei, wie schon erwähnt, das Weiß in Blau überging und SO_2 entwich, so wurde eine zweite Portion des weißen Ultramarins mit Salzsäure und Brom zersetzt. Es wurde gefunden:

SiO_2 30.37	Al_2O_3 26.88	S 7.43	Na 7.36
---------------	-----------------	--------	---------

Die für SiO_2 und S gefundenen Werte stehen fast genau in demselben Verhältnis zueinander wie in U_2 und berechnen sich

aus U_2 , wenn man diese Substanz um etwa 20% verdünnt. Dies stimmt wohl mit dem großen Erhitzungsverlust überein, der größtenteils durch zurückgehaltenes Kohlenstofftetrachlorid zu erklären sein dürfte. Um so auffallender sind die Unterschiede in bezug auf Al_2O_3 und Na:

	U_1	Mein weißes Ultramarin	Dasselbe aus U_2 berechnet ¹	$Si_6Al_3Na_{10}O_{24}S_2$
SiO_2	38.27	30.37	30.37	35.71
Gesamt-S	9.33	7.43	7.39	6.35
Al_2O_3	29.18	26.88	23.10	30.36
Na	15.5	7.36	12.27	22.82

Der gegenüber der Berechnung zu hohe Aluminiumgehalt des weißen Ultramarins rührt offenbar daher, daß dasselbe eine geringe Menge Phosphor enthält, welche bei der Oxydation in Phosphorsäure verwandelt und bei der Fällung des Aluminiums quantitativ mitgerissen wurde. Tatsächlich wurde bei einer zweiten, nur mit Salzsäure vorgenommenen Zersetzung des weißen Ultramarins der Tonerdegehalt nur zu 25.09% gefunden; dabei kann immerhin noch Phosphorsäure mitgerissen worden sein, wenn der Phosphor dem Ultramarinmolekül in oxydierter Form angehört hat. Darüber müssen weitere Untersuchungen Aufschluß geben. Der größte in Betracht kommende Phosphorgehalt berechnet sich aus der Differenz der theoretischen und der tatsächlich gefundenen Tonerdemenge (3.78% P_2O_5) zu 1.65% P. Da ich während der Analyse den Phosphorgehalt noch nicht als wesentlich betrachtete, so unterließ ich leider seine Trennung von der Tonerde.

Der wesentliche Unterschied in der Zusammensetzung des weißen Ultramarins und des blauen Ultramarins U_2 besteht nach dem Gesagten

1. in dem geringeren Natriumgehalt der weißen Verbindung,
2. darin, daß ihr Schwefel niedriger oder gar nicht oxydiert ist,
3. möglicherweise in einem geringen Gehalt an Phosphor.

Die Phosphorbindung wäre in örtlicher Nachbarschaft eines Schwefelatoms nicht undenkbar.

R. HOFFMANN² hat für ein beim Ultramarinbrennprozeß zunächst entstehendes, weißes Ultramarin die Formel $Si_6Al_6Na_{10}O_{24}S_2$

¹ Unter der Voraussetzung gleichen SiO_2 -Gehalts nach Berücksichtigung des Erhitzungsverlustes.

² l. c. S. 80.

mitgeteilt, für welche ich die Prozentverhältnisse in der letzten Reihe der obigen Tabelle angegeben habe. Die Zahlen stimmen aber mit der Zusammensetzung meines Reduktionsproduktes selbst dann nicht einmal annähernd überein, wenn man sie auf den gleichen Verdünnungsgrad umrechnet (man erhält dann SiO_2 30.37%, Al_2O_3 25.82%, Na 19.41%, S 5.40%). Von diesem bisher bekannten, weißen Ultramarin unterscheidet sich der neue Körper durch größeren Schwefel- und geringeren Natriumgehalt. Dasselbe gilt für sein Verhältnis zu der von BRÖGGER und BÄCKSTRÖM mitgeteilten Formel $\text{Na}_4[\text{Al}(\text{S.Na})\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3]$, die sich in den Prozentverhältnissen nicht sehr wesentlich von HOFFMANN'S Formel unterscheidet.

Das durch längeres Glühen im offenen Porzellantiegel aus dem weißen Reduktionsprodukt erhaltene Blau ist schön himmelblau und verhält sich den Reagenzien gegenüber wie U_2 . Die quantitative Untersuchung ergab:

SiO_2 36.12	Gesamt-S 6.84	Na 9.00
----------------------	---------------	---------

Die Anreicherung von Kieselsäure und Natrium findet ihre quantitative Erklärung in dem Glühverlust von 18.63%. Die blaue Farbe ist offenbar durch den Austritt eines Teils des Schwefels in Form von SO_2 und die teilweise Oxydation des übrigen Schwefels bedingt.

4. Ultramarinblau und Chlorschwefel

reagieren im Schießrohr bei etwa 200° ebenfalls unter Bildung eines fleischfarbenen Körpers, der durch wässrige Oxydationsmittel gebläut wird. Merkwürdigerweise entwich beim Öffnen des Schießrohrs unter starkem Druck und lang nachhaltendem Kochen der Flüssigkeit eine Menge SO_2 . Der Körper wurde noch nicht näher untersucht.

5. Ultramarinblau und Phosphortrichlorid

reagieren nach mehreren Stunden bei 130° unter Schwarzfärbung des Blaus. Die Substanz wird mit CS_2 , absolutem Alkohol und Äther I solange gewaschen, bis der ablaufende Alkohol nach dem Verdünnen keine saure Reaktion mehr gibt. Nach dem Trocknen zeigt sich, daß die nun heller erscheinende Masse nicht einheitlich, sondern eine Mischung aus rötlichen und graublauen Körnern ist. Trotzdem verdient sie Beachtung, weil sie bei leichtem Erhitzen

im Reagenzrohr schön und gleichförmig himmelblau wird. Zugleich entweichen stechende und stinkende Dämpfe und ein gelblichweißes Sublimat, welche es sehr wahrscheinlich machen, daß ein phosphorhaltiges Derivat des Ultramarinblaus vorliegt.

Macht man den gleichen Versuch mit Phosphorpentachlorid bei 180° , so ist im erkalteten Schießrohr heftiger Druck und es entweichen beim Öffnen Dämpfe, die nach Phosphortrichlorid und Chlorschwefel, aber nicht nach Chlor riechen. Die Masse selbst hat ein im feuchten Zustande rötlichbraunes Aussehen und ist, wahrscheinlich infolge teilweiser Zersetzung, stark aufgequollen. Nach dem Waschen mit absolutem Alkohol und Äther I und Trocknen ist sie gelblichweiß. In dem zum Waschen verwendeten Äther I wurden nicht unbeträchtliche Mengen Aluminiumchlorid nachgewiesen, welche die vermutete teilweise Zersetzung bestätigten. Die Zersetzung kann aber nur teilweise sein, weil die Masse beim Glühen an der Luft und bei der Behandlung mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd schön blau wird. Anscheinend hat das Phosphorpentachlorid durch Abgabe von zwei Chloratomen einen Teil des Blaus zerstört, während das entstandene Phosphortrichlorid unter Bildung von POCl_3 den Rest des Ultramarins zur Leukoverbindung reduzierte.

6. Ultramarinblau und rauchende Schwefelsäure.

Wie schon K. A. HOFMANN und W. METZMER¹ fanden, wird Ultramarinblau von rauchender Schwefelsäure in der Kälte nicht angegriffen. Beim Erwärmen auf $150\text{--}200^{\circ}$ tritt Entfärbung und reichliche SO_2 -Entwicklung ein und man könnte nun glauben, daß die ungleichförmig aussehende Substanz ein Zersetzungsprodukt ist. Wenn man aber die rauchende Schwefelsäure abgießt und den Bodensatz in einen reichlichen Überschuß von absoluten Alkohol schüttet, filtriert und mit absolutem Alkohol bis zum Verschwinden der sauren Reaktion wäscht, so erhält man nach dem Trocknen einen Stoff, der sich mit Wasser unter reichlicher Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt. Bemerkenswert ist auch, daß sich in dem zum Waschen verwendeten, absoluten Alkohol nicht unerhebliche Mengen von Schwefel gelöst haben (sie fallen beim Verdünnen aus). Die Substanz wird noch weiter untersucht.

¹ Ber. 38 (1905), 2482.

V. Versuche über rotes Ultramarin.

Rotes Ultramarin entsteht nach J. WUNDER,¹ der diesen Körper als erster rein dargestellt und untersucht hat, indem man über blaues Ultramarin zwischen 170 und 250° ein Gemisch von Chlor, Salzsäuregas und Wasserdampf leitet, bis alles in Violett umgewandelt ist; dann läßt man die Temperatur auf 150—130° sinken und wandelt das Violett durch Überleiten von Salzsäuregas in Rot um. Die nachfolgenden Versuche sollen darüber Aufschluß geben, ob das Ultramarinrot als ein chemisches Individuum zu betrachten ist.

1. Qualitative Untersuchung.

Das verwendete Material hatte die charakteristische, etwas matte, pfirsichblütrote Farbe. Es entwickelte beim Erhitzen im Reagenzrohr etwas SO₂ und färbte sich bläulich. Beim Schmelzen mit Salpeter nahm es unter Entwicklung von Stickstoffoxyden eine tiefdunkelblaue Färbung an. — Mit verdünnter Salzsäure trat Zersetzung ein ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff; dagegen entwickelte sich SO₂ und der bei der Besprechung des Merkuro-Ultramarins bereits erwähnte, eigentümliche Geruch. — Mit Alaunlösung verändert es sich, auch beim Kochen und selbst bei monatelanger Berührung, nicht. — Mit Essigsäure, welche Ultramarinblau nach kurzer Zeit zerstört, zersetzt sich das Rot erst nach Verlauf mehrerer Tage langsam. Gegen Kalkwasser, Natronlauge, Ammoniak, Schwefelammonium ist es in der Kälte und beim Kochen vollkommen beständig. Dagegen tritt beim Erwärmen mit Merkuronitratlösung eine unreine Verfärbung gegen Grau ein. Auch mit Zinnchlorürlösung entsteht eine dunkelbraune Färbung.

2. Die quantitative Untersuchung,

bei welcher der völligen Oxydation des Schwefels, wie schon erwähnt, besondere Aufmerksamkeit gewidmet wurde, ergab folgenden Befund, welcher zum Zweck der Vergleichung mit einigen älteren Analysen zusammengestellt wurde:

(Siehe Tabelle, S. 228.)

Diese Tabelle zeigt so große Unterschiede der einzelnen Analysen, daß aus ihr keine bestimmten Schlüsse auf die Konstitution des Rots gezogen werden können. Nur das in der letzten Reihe rechts angeführte Rot gestattet einen solchen Schluß. Es wurde

¹ Chemiker-Ztg. 1906, Nr. 7.

	J. WUNDER ¹	P. SILBER ²	L. WUNDER	Rot, dargestellt aus U ₂ durch Erhitzen i. NO-Strom
SiO ₂	41.4	43.95	38.20	40.99
Al ₂ O ₃	25.1	26.43	26.99	28.18
Gesamt-S	15.2	12.14	11.04	5.88
Na	8.1	8.98	11.2	4.56

aus U₂ dadurch hergestellt, daß reines und sorgfältig getrocknetes NO-Gas über das im Porzellanschiffchen befindliche Ultramarin bei etwa 400° geleitet wurde. Dabei verlor das Blau 3.16% an Gewicht und ging in Rot von normaler Pfirsichblutfarbe über. Das kalte Ende des schwer schmelzbaren Glasrohrs, in welchem der Versuch ausgeführt wurde, beschlug sich innen mit einer dünnen Schicht eisblumenartiger Kristalle von Nitrosylschwefelsäure, woraus hervorgeht, daß das Blau eine beträchtliche Menge Schwefel verloren hat, was wiederum mit dem Analysenbefund wohl übereinstimmt. Zugleich verlor es den größeren Teil seines Natriums. Diese Wahrnehmungen über das Verhältnis der Zusammensetzung des blauen Ultramarins zu der des daraus hergestellten roten wurden schon früher von J. WUNDER³ im Jahr 1876 und von P. SILBER⁴ gemacht und von beiden übereinstimmend mitgeteilt, daß das blaue Ultramarin beim Übergang in Rot die Hälfte seines Natriums verliere.

Der Verlust an Natrium und Schwefel erklärt sowohl die Anreicherung an SiO₂ und Al₂O₃ gegenüber meinem Ausgangsmaterial U₂, als auch, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, die größere chemische Widerstandskraft des roten Ultramarins.

3. Verhalten zu Phosphortrichlorid.

Das in der dritten Reihe der oben angeführten Analysentabelle angegebene Rot wurde mit Phosphortrichlorid in ein Schießrohr eingeschmolzen und 3 Stunden lang auf 180° erwärmt. Es ging in ein auffallend schönes Hellrot von reiner Karmintönung über, dem der Stich ins Violette gänzlich fehlt. Beim Öffnen des Schießrohrs zeigte sich kaum ein Drucküberschuß, aber die Substanz war gegen das Glas durch einen schmalen gelben Rand abgegrenzt, der aus Phosphor bestand. Somit war zu vermuten, daß eine diesem Phos-

¹ *Chemiker-Ztg.* 1911, S. 221.

² Bei R. HOFFMANN, l. c., S. 121.

³ *Chemiker-Ztg.* 1890, Nr. 14, S. 1119.

⁴ Bei R. HOFFMANN, l. c., S. 120.

phor entsprechende Chlormenge mit dem Rot in Reaktion getreten war. Die Reaktion konnte aller Wahrscheinlichkeit nach nur darin bestehen, daß das Chlor aus dem Rot Natrium in Form von Chlornatrium entzogen hatte. Dieses mußte dem Reaktionsprodukt beige-mengt sein. Um darüber Aufschluß zu erhalten, wurde das Reaktionsprodukt mit Schwefelkohlenstoff gewaschen, getrocknet, im Vakuum auf Gewichtskonstanz gebracht, dann auf kleinem getrockneten Filter mit heißem Wasser ausgezogen und abermals zur Wägung gebracht. Der wässerige Auszug wurde mit Schwefelsäure abgeraucht, ge-glüht und als Na_2SO_4 gewogen. Sein Gewicht, das mit dem Ge-wichtsverlust des Reaktionsproduktes wohl im Einklang ist, ließ erkennen, daß 6.1 % Natrium ausgetreten waren. Nach der Wägung wurde das Natrium durch die Flammenfärbung identifiziert und mit Magnesiamixtur festgestellt, daß der wässerige Auszug gänzlich frei von Phosphorsäure war.

Der Überschuß von Phosphortrichlorid, welcher nicht in Reaktion getreten war, mußte auf einen etwa vorhandenen Gehalt an Chlor-schwefel geprüft werden, um festzustellen, ob das Chlor auch Schwefel aus dem Ultramarin gezogen hatte. Das Phosphortrichlorid wurde zu diesem Zweck in Wasser gelöst, mit KClO_3 und HNO_3 oxydiert und mit Chlorbarium geprüft. Es erwies sich fast gänzlich schwefelsäurefrei.

Zur quantitativen Untersuchung wurde die Substanz mit Wasser, Brom und Salzsäure zersetzt. Sie enthielt:

SiO_2 37.07 Al_2O_3 29.78 Gesamt-S. 10.49 Na —

Das Natrium konnte leider nicht mehr bestimmt werden, doch dürfte es, nach dem Gewichtsverlust der Substanz bei der Behand-lung mit Wasser zu schließen, ziemlich genau die Hälfte vom Natriumgehalt des Ausgangsmateriales sein.

Dieser Versuch scheint zu beweisen, daß es nicht bloß ver-schiedene Arten von Ultramarinblau, sondern auch verschiedene Stufen von Ultramarinrot gibt.

4. Verhalten im Wasserstoffstrom.

Erhitzt man das zum vorigen Versuch angewendete Ultramarin-rot im Porzellanschiffchen im Wasserstoffstrom auf dunkle Glut, so gehen 0.8377 g Rot in 0.7447 g helles Blau über. Der Verlust be-trägt 11.10 %. Die Farbe ist so hellblau, wie bei dem früher er-wähnten wasserfreien Ultramarinblau. Die Analyse ergab:

SiO_2 42.00 Al_2O_3 28.68 Gesamt-S 9.71 Na 10.75

Dieses Blau unterscheidet sich also von dem zur Darstellung verwendeten Rot durch einen geringeren Schwefelgehalt und durch einen etwas geringeren Natriumgehalt. Der ausgetretene Schwefel wurde in einer mit Bleiacetat gefüllten Vorlage als Schwefelblei aufgefangen und nach Oxydation als Bleisulfat zur Wägung gebracht. Es war fast genau 1.3%, also nicht ganz soviel, als die Differenz zwischen dem Schwefelgehalt des Rots (11.04%) und des daraus dargestellten Blaus (9.71).

Die Anreicherung der Kieselsäure und des Aluminiums entspricht ungefähr dem Erhitzungsverlust.

Der gleiche Vorgang wurde bereits um 1880 von C. GRÜNZWEIG¹ beobachtet, jedoch nicht genauer untersucht.

VI. Versuche über violettes Ultramarin.

Violettes Ultramarin entsteht nach J. WUNDER, der auch diesen Körper 1872 als erster darstellte, durch Erhitzen von Ultramarinblau in einem Gasstrom, der aus einer Mischung von Chlor, Salzsäuregas und Wasserdampf besteht, wobei die Temperatur zwischen 250° und 170° gehalten werden muß. Wenn die Temperatur unter 170° sinkt, tritt Rotbildung ein, wenn sie über 250° steigt, wird das Ultramarin zerstört.

Das Verfahren von GRÜNZWEIG,² Violett durch Erwärmen einer Mischung von Salmiak mit Blau darzustellen, beruht auf demselben Prinzip, da der Salmiak dissoziiert.

1. Qualitative Untersuchung.

Violett verliert beim Erhitzen etwas Wasser und färbt sich um eine Schattierung mehr blau. Mit verdünnten Säuren tritt schon in der Kälte Zersetzung ein; dabei entwickelt sich kein Schwefelwasserstoff, wohl aber Schwefeldioxyd. — Mit rauchender Salpetersäure übergossen, zersetzt sich Violett genau wie Blau und Rot unter starker Entwicklung von Schwefeldioxyd, welches von der Salpetersäure nicht sofort oxydiert wird. — Beim Erwärmen mit Alaunlösung tritt alsbald Zersetzung und Weißfärbung ein; mit neutralem Alaun erfolgt sofortige Zersetzung bis zur Weißfärbung.

R. HOFFMANN³ glaubt, violettes Ultramarin sei „keine selb-

¹ Bei R. HOFFMANN, I. c., S. 124.

² Bei R. HOFFMANN, I. c., S. 61.

³ I. c., S. 60.

ständige, chemische Verbindung, sondern nur eine innige Mischung von blauem und rotem Ultramarin“. Dies ist jedoch nicht richtig, weil sonst der blaue Bestandteil mit verdünnten Säuren Schwefelwasserstoff entwickeln und der rote der Einwirkung des neutralen und gewöhnlichen Alauns widerstehen müßte; beides ist nicht der Fall.

Beim Erwärmen mit Merkuronitratlösung im Schießrohr bis 140° veränderte sich das Violett nicht; bei stärkerem Erhitzen explodierte das Rohr und der Versuch wurde zunächst nicht wiederholt.

2. Quantitative Untersuchung.

Es wurde gefunden:

SiO ₂	39.18	Al ₂ O ₃	25.90	Gesamt-S	11.45	Na	14.6
------------------	-------	--------------------------------	-------	----------	-------	----	------

J. WUNDER¹ fand als Durchschnitt von fünf Analysen reinsten Materials:

SiO ₂	41.6	Al ₂ O ₃	24.7	Gesamt-S.	13.3	Na	11.7
------------------	------	--------------------------------	------	-----------	------	----	------

3. Violett im Wasserstoffstrom.

0.9123 g Violett gaben beim Erhitzen im trockenen Wasserstoffstrom bis zur dunklen Glut 0.8383 g Blau. Der Verlust betrug 8.11%. In der vorgeschalteten Waschflasche mit Bleiacetatlösung entstand ein kräftiger Niederschlag von Bleisulfid, im kühlen Ende des Erhitzungsrohrs ein unbedeutender Schwefelbeschlag. Das schön blaue Reaktionsprodukt wird von Säuren, wieder unter Schwefelwasserstoffentwicklung, zerstört. Die quantitative Analyse ergab nach völliger Oxydation des gesamten Schwefels durch Abdampfen mit Bromwasser und Königswasser:

SiO ₂	41.92	Al ₂ O ₃	27.65	Gesamt-S	11.41	Na	—
------------------	-------	--------------------------------	-------	----------	-------	----	---

Die Anreicherung in SiO₂ und Al₂O₃ entspricht dem Erhitzungsverlust. Die geringe scheinbare Abnahme des Schwefelgehaltes ist in Wirklichkeit bedeutender, da sich auch der Schwefel hätte anreichern müssen. Das Ergebnis des Versuches läßt sich in die Worte fassen: Wie Ultramarinblau und Ultramarinrot, so geht auch Ultramarinviolett beim Erhitzen im Wasserstoffstrom in ein schwefelärmeres, liches Blau über, dessen Schwefel ganz oder größtenteils an Metall gebunden ist.

¹ Chemiker-Ztg. 1911, S. 221.

VII. Zusammenfassung und theoretische Folgerungen.

Ein Teil der Ergebnisse dieser Arbeit ist nichts weniger als ermutigend für die Aufstellung theoretischer Folgerungen. Wir sehen darunter sieben blaue Verbindungen von verschiedener Entstehung, von welchen auch nicht zwei soweit in ihrer Zusammensetzung übereinstimmen, daß daraus wertvolle, theoretische Folgerungen gezogen werden könnten:

	U ₁	U ₂	Glühprodukt d. weißen Ul- tramarins aus P u. U ₂	U ₂ im H- Strom	Rot im H- Strom	Violett im H-Strom	Glühprodukt des Merkuro- ultramarins
SiO ₂	41.30	38.27	36.12	40.94	42.65	41.92	51.92
Al ₂ O ₃	24.54	29.18	—	33.81	29.04	27.65	—
Ges.-S	13.28	9.33	6.84	8.85	9.71	11.41	10.58
Na	14.51	15.5	9.00	14.37	10.75	—	6.78

Überblickt man die bisher erschienene Literatur über Ultramarinverbindungen, so sieht man das gleiche Bild. Selbst das technisch gewonnene Ultramarinblau, welches im großen und ganzen nach nahe verwandten Methoden hergestellt wird, läßt nach seiner Zusammensetzung wenigstens vier (nach R. HOFFMANN sogar sechs) chemische Individuen vermuten:

1. kieselsäurereiches, schwefelarmes Blau,
2. „ „ schwefelreiches „
3. kieselsäurearmes, schwefelarmes „
4. „ „ schwefelreiches „

Unter diesen Umständen kann derjenige kein bedeutendes Resultat erwarten, der seine Analysenresultate lediglich in den Rahmen einer empirischen Formel zu pressen sich bemüht. Auch der wiederholt eingeschlagene Weg, nur die Derivate einer einzigen Blausorte zur Analyse und zur Aufstellung einer Formel zu benutzen, hat bisher nicht viel mehr gefördert, weil es bis jetzt kein Ultramarinblau gibt, das als chemisches Individuum zu betrachten ist.

Vielleicht ist ein anderer Weg mehr geeignet, uns dem Ziele näher zu bringen. Die bisherige Literatur läßt nämlich das Studium der Reaktionen, die qualitative Untersuchung der zahlreichen Ultramarinkörper, in auffallender Weise vermissen; wo Reaktionen ausgeführt wurden, dienten sie fast stets quantitativen Zwecken, um die Übereinstimmung mit einer empirischen Formel zu prüfen. Die

Verwertung qualitativer Beobachtungen kann natürlich nur an der Hand einer Konstitutionsformel erfolgen, die mit den empirischen Formelwerten übereinstimmen muß. Ohne behaupten zu wollen, daß ich mich zu einer der nachstehend mitgeteilten Konstitutionsformeln endgültig bekenne, betrachte ich dieselben als Arbeitshypothesen, welche auch dann noch von Wert sind, wenn sie nur einen Teil der beobachteten qualitativen Reaktionen erklären können.

Es wird gut sein, zunächst die wichtigsten, bis jetzt bekannt gewordenen, qualitativen Reaktionen des Ultramarinblaus und seiner Derivate Violett und Rot übersichtlich zusammenzustellen. Da die verschiedenen Sorten des Blaus sich in qualitativer Beziehung innerhalb der hier gesteckten Grenzen nicht wesentlich unterscheiden, so konnte die Auswahl um so leichter getroffen werden. Soweit für die Beziehungen zwischen Blau, Violett und Rot quantitative Reaktionen in Betracht kamen, wurden nur solche Violett- und Rotanalysen berücksichtigt, deren Material aus demselben Blau hergestellt war.

1. Ultramarinblau.

a) Es verliert beim Erhitzen, auch wenn es vollkommen exsikkatortrocken war, oberhalb von 100° noch 1—3 % Wasser.

b) Es wird durch verdünnte Säuren stets in der Weise zersetzt, daß $\frac{1}{4}$ des Schwefels als Schwefelwasserstoff entweicht, während $\frac{3}{4}$ des Schwefels in oxydierter Form sich im Zersetzungsprodukt finden.¹

c) Das Natrium kann völlig durch Silber und viele andere ein- und zweiwertige Metalle ersetzt werden.

d) Im Silberultramarin ist $\frac{1}{3}$ des Silbers an den Schwefel des Ultramarins gebunden.²

e) Der Ersatz des Natriums durch dreiwertige Metalle hat den Zerfall des Ultramarinmoleküls zur Folge.

f) Durch Behandlung mit Chlorwasserstoff zwischen 170 und 250° wird dem Blau $\frac{1}{6}$ seines Natriums entzogen.³

g) Es wird durch Reduktion mit Phosphor in Ultramarinweiß verwandelt.

h) Alle bis jetzt bekannten Arten von Ultramarinweiß nehmen beim Erhitzen an der Luft und bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln Sauerstoff auf und gehen durch Grün in Blau über.⁴

¹ R. HOFFMANN, l. c., S. 93.

² HEUMANN, *Lieb. Ann.* 203 (1880), 232.

³ J. WUNDER, *Chemiker-Ztg.* 1906, Nr. 7; 1911, S. 221.

⁴ R. HOFFMANN, l. c., S. 93.

2. Ultramarinviolett.

a) Das exsikkatortrockene Violett verliert gleichfalls beim Erhitzen Wasser.

b) Es wird von verdünnten Säuren ohne Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt.¹

c) Wie weit das Natrium durch andere Metalle ersetzbar ist, ist noch unbekannt.

d) Von neutralem Alaun (Ersatz des Natriums durch dreiwertiges Metall) wird das Violettmolekül zerstört.

e) Bei der Zersetzung des Violetts durch Jodlösung und Salzsäure zeigt sich, daß im Violett die Hälfte des Schwefels als Thio-schwefelsäurerest enthalten ist.²

f) Salzsäuregas macht aus dem Violett zwischen 150 und 120° ein Drittel von dem im ursprünglichen Blau enthaltenen Natrium frei (als Chlornatrium) und verwandelt es in Rot.³

3. Ultramarinrot.

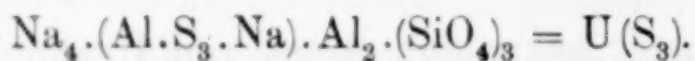
a) Das bei 100° und im Exsikkator getrocknete Rot verliert Wasser, wenn es über 100° erhitzt wird.

b) Es wird von verdünnten Säuren etwas langsamer zersetzt als Violett und Blau. Dabei entwickelt sich kein Schwefelwasserstoff.

c) Ultramarinrot enthält die Hälfte vom Schwefel des ursprünglichen Ultramarinblaus.⁴

d) Es ist gegen Alaun und Metallsalzlösungen widerstandsfähiger als Blau und Violett. Doch scheint es mit Merkuronitratlösung und mit Zinnchlorür einen Metalltausch einzugehen.

In der in Betracht kommenden neueren Literatur finden sich Konstitutionsformeln über Ultramarinverbindungen nur bei BRÖGGER und BÄCKSTRÖM⁵ und J. WUNDER.⁶ Die Formel von BRÖGGER und BÄCKSTRÖM gilt nach den eigenen Worten der Verfasser nicht für ein tatsächlich untersuchtes Ultramarinblau, sondern nur für die „charakteristische Verbindung des blauen Ultramarins“:



¹ *Chemiker-Ztg.* 1906, Nr. 7.

² J. WUNDT, *Chemiker-Ztg.* 1906, Nr. 7.

³ J. WUNDER, l. c.

⁴ P. SILBER bei HOFFMANN, l. c., S. 120 und J. WUNDER, l. c.

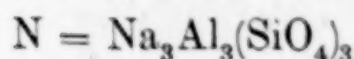
⁵ l. c.

⁶ *Chemiker-Ztg.* 1911, Nr. 25, S. 221.

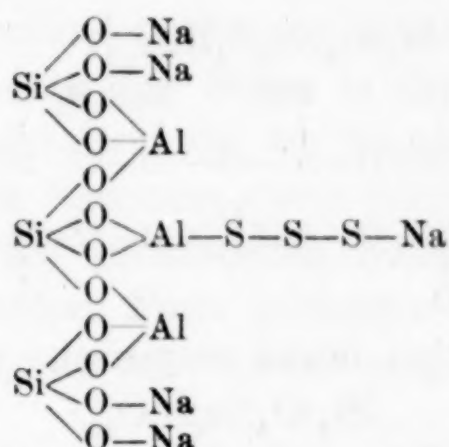
Sie nehmen für die Blaue des Handels die Formeln

oder $3N + 2U(S_3)$
 $2N + 1U(S_3)$

in Anspruch, worin



und worin N und $U(S_3)$ in isomorpher Mischung vorliegen. Da der gesamte Schwefel in $U(S_3)$ enthalten ist, so können wir uns bei der Prüfung der Übereinstimmung dieser Formel mit den oben angeführten Eigenschaften des blauen Ultramarins auf die Konstitutionsformel von $U(S_3)$ beschränken. Die Übereinstimmung mit den Analysenresultaten, welche bei dieser Formel zu wünschen übrig lassen würde, wird von BRÖGGER und BÄCKSTRÖM eben durch die Annahme jener isomorphen Mischung mit der Substanz N befriedigend erreicht. Der Formel $U(S_3)$ schreiben die Verfasser folgende Konstitution zu:



Diese Formel steht nun in folgenden Punkten im Widerspruch mit den Eigenschaften des blauen Ultramarins:

a) Sie läßt keinen Raum für die Annahme, daß das beim Erhitzen des sorgfältig getrockneten Ultramarins oberhalb von 100° freiwerdende Wasser in Hydroxylbindung vorliegen könnte.

b) Sie widerspricht der Tatsache, daß, bei völliger Ersetzung des Natriums durch Silber, ein volles Drittel des Silbers an Schwefel gebunden ist.

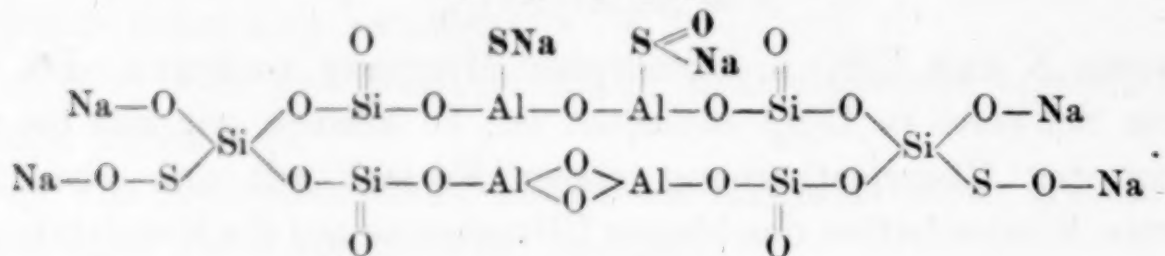
c) Nach ihr könnte bei der Zersetzung mit Säuren nur ein Drittel des Schwefels als Schwefelwasserstoff frei werden, was den oben angeführten Beobachtungen widerspricht.

d) Die Tatsache der Reduzierbarkeit des blauen Ultramarins durch Phosphor findet in dieser Formel keine Erklärung.

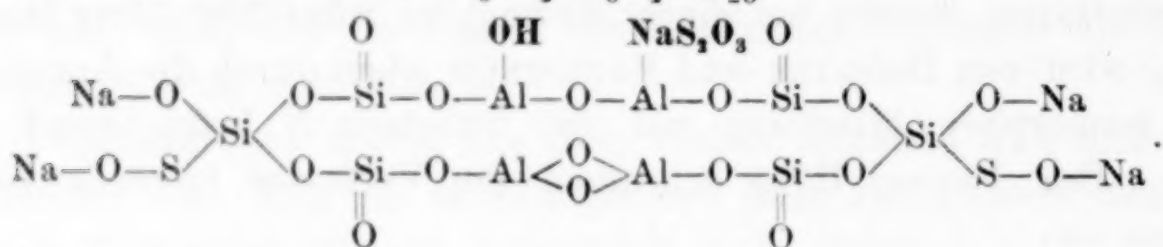
Im Nachlaß meines verstorbenen Vaters J. WUNDER fand ich die folgenden Konstitutionsformeln für ein mittelmäßig reiches Blau und die daraus hergestellten Derivate Violett und Rot, welche das von ihm selbst nie veröffentlichte, aber auf ein reiches Beobachtungs-

material gegründete Ergebnis seiner Lebensarbeit sind. Ich habe diese Formeln ohne nähere Begründung bereits an anderer Stelle mitgeteilt.¹

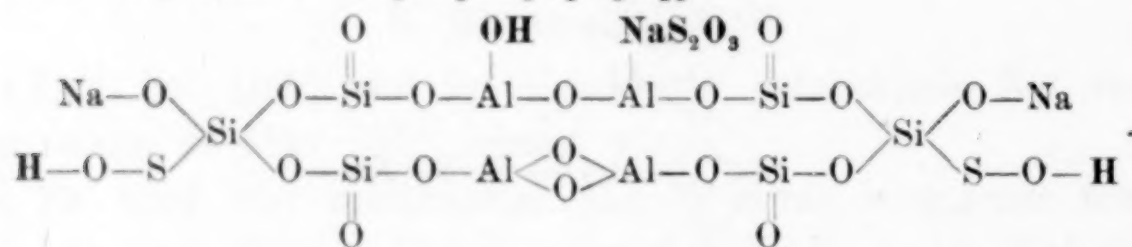
1. Ultramarinblau: $\text{Si}_6\text{Al}_4\text{Na}_6\text{S}_4\text{O}_{20}$:



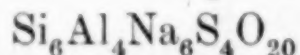
2. Ultramarinviolett: $\text{Si}_6\text{Al}_4\text{Na}_5\text{S}_4\text{HO}_{23}$:



3. Ultramarinrot: $\text{Si}_6\text{Al}_4\text{Na}_3\text{S}_4\text{H}_3\text{O}_{23}$:



Die Formel für Blau lautet empirisch



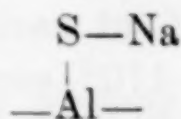
und stimmt in dieser Form genau mit R. HOFFMANN'S Formel des kieselreichen Ultramarins überein, obgleich sie, wie HOFFMANN selbst angibt,² in den wesentlichsten Teilen bereits 12 Jahre vor dem Erscheinen des HOFFMANN'Schen Buches veröffentlicht wurde. Da die Übereinstimmung dieser Formel mit den Analysenbefunden mittelkieselreicher Blaue in den mehrfach genannten Veröffentlichungen von HOFFMANN und BRÖGGER und BÄCKSTRÖM hinreichend begründet wurde, erübrigt sich die Wiederholung des Nachweises hierfür an dieser Stelle. Dagegen sind die Beziehungen der Formeln meines Vaters zu den Eigenschaften des Blaus, Violetts und Rots noch nicht untersucht worden.

a) Das von den Ultramarinen über 100° zurückgehaltene Wasser würde in diesen 3 Formeln zum Ausdruck kommen, wenn die vier einzelstehenden Sauerstoffatome ganz oder teilweise durch Hydroxyl ersetzt würden.

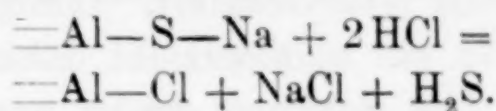
¹ Chemiker-Ztg. 1911, Nr. 25, 221.

² l. c., S. 124.

b) Durch verdünnte Säuren kann nur aus dem Blau ein Molekül H_2S dadurch freigemacht werden, daß die Gruppe



mit 2 Molekülen HCl in Reaktion tritt:

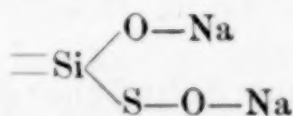


Da Violett und Rot diese Gruppe nicht enthalten, können sie keinen Schwefelwasserstoff entwickeln.

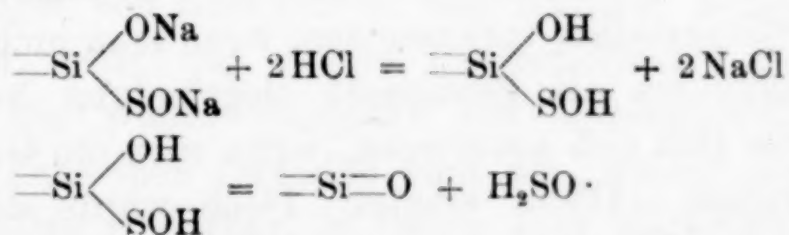
c) Die durch HEUMANN'S Arbeiten erwiesene Tatsache, daß im Silberultramarin ein Drittel des Silbers am Schwefel hängt, kann vielleicht darin ihre Erklärung finden, daß von den 3 —SONa -Gruppen der Blauformel nur eine (die obere) mit Aluminium verbunden ist, während die beiden anderen am Silicium hängen. Die mit dem Aluminium verbundene Gruppe könnte vierwertigen Schwefel enthalten und müßte dann das Silber in direkter Bindung mit dem Schwefel ebenso zurückhalten wie die benachbarte —SNa -Gruppe.

d) Der Ersatz des Natriums durch dreiwertige Metalle ist nicht möglich, weil unter den vorhandenen Natriumatomen keine durch 3 teilbare Zahl in gleicher Form gebunden ist.

e) Bei der Zersetzung mit Säuren reagieren die beiden Seiten-



in folgender Weise:



Die hypothetische Verbindung H_2SO , welche möglicherweise an dem bei einigen Ultramarinreaktionen auftretenden Geruch beteiligt sein könnte, zerfällt in H_2O und S . Dies ist der Grund, warum bei der Zersetzung des Ultramarins durch Säuren $\frac{3}{4}$ des Schwefels als Schwefelmilch auftreten; man kann diesen abgeschiedenen Schwefel häufig bei der Veraschung der Kieselsäure mit blauer Flamme brennen sehen.

f) Die Reduktion durch Phosphor besteht in der Wegnahme von Sauerstoff aus den Gruppen —SONa . Da drei solcher Gruppen vorhanden sind, so geben sie die Möglichkeit einer Unterscheidung

von weiß, grün und blau durch die Annahme mehr oder minder vollständiger Reduktion.

g) Die Violettbildung erfolgt nach J. WUNDER dadurch, daß die Salzsäure zwischen 250 und 170° nicht mehr stark genug ist, um die Gruppe $-\text{SONa}$ anzugreifen, wie sie z. B. auch mit Eisen bei dieser Temperatur nicht mehr reagiert. Infolgedessen wirkt sie bloß auf die Gruppe $-\text{SNa}$ ein und entzieht daher dem Ultramarin nur $\frac{1}{6}$ seines Natriums. Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung



Das Hydroxyl tritt an die Stelle der Gruppe $-\text{SNa}$, der Schwefelwasserstoff wird durch das gleichzeitig anwesende Oxydationsmittel (Cl oder O, vgl. oben unter Violett) oxydiert und verwandelt die $-\text{SONa}$ -Gruppe in Thiosulfat. Die Zersetzung des Violetts mit Jodlösung und Salzsäure bestätigt diese Verteilung der Schwefelatome.

h) Die Zerstörung des Violetts durch Alaun erklärt sich aus dem Umstand, daß die rechte Hälfte des Violettmoleküls drei in verschiedener Weise gebundene Natriumatome enthält, deren Ersatz durch Aluminium eine unbeständige Verbindung liefert.

i) Da das Rot auf der rechten Seite nur noch 2, auf der linken nur noch 1 Na-Atom enthält, so tritt dieser Körper mit Alaun nicht mehr in Reaktion. Das Rot ist demnach eine Säure, deren Natriumsalz das Violett ist.

Es ist vielleicht als eine Schwäche dieser drei Formeln zu betrachten, daß sie eine bisher unbekannte Bindung eines Schwefelatoms an ein Siliciumatom voraussetzen, wenn man nicht die Existenz des Schwefelsiliciums als genügende Begründung betrachten will. Diese Schwäche läßt sich ausmerzen, wenn man die Gruppe $-\text{SONa}$ durch die Gruppe $-\text{OSNa}$ ersetzt. Doch würde diese Annahme dem Verhalten der Ultramarine gegenüber Säuren und Silbernitratlösung widersprechen.

Ich gedenke die vorliegende Arbeit, die ich zum Zweck der Wahrung meiner Prioritätsinteressen veröffentlichen mußte, im kommenden Winter in meinem Privatlaboratorium zu vervollständigen und fortzuführen, wenn irgend mir der Beruf die Zeit dazu läßt.

Sendelbach bei Lohr a/M., Privatlaboratorium des Verfassers.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Juni 1912.

Über die Hydrate einiger Heteropolysäuren.

(Zur Kenntnis der Iso- und Heteropolysäuren. VI. Mitteilung.)¹

Von

ARTHUR ROSENHEIM und JOHANNES JAENICKE.

Die Frage nach der Existenz und Beständigkeit der „freien“ Säuren hat in den früheren Experimentalarbeiten über die Heteropolysalze eine sehr große Rolle gespielt. Viele Autoren waren der Ansicht, daß nur die Verbindungen wirklich zu den „Komplexsalzen“ zu zählen seien, deren freie Säuren in Substanz isolierbar waren, während die übrigen sich sonst analog verhaltenden Stoffe nur als nicht komplexe Doppelsalze betrachtet werden mußten.

Diese Unterscheidung wird naturgemäß mit der scharfen Präzisierung des Komplexbegriffes durch die Dissoziationslehre hinfällig; die Heteropolysalze sind unzweifelhaft alle als analoge Verbindungen einheitlich zu betrachten, ganz einerlei ob die Stärke der Komplexität der Anionen graduell voneinander abweicht. Alle Anionen der Heteropolysalze sind mehr oder weniger leicht hydrolysierbar und demgemäß sehr empfindlich gegen Hydroxylionen. Sie werden daher nur in Lösungen beständig sein, die keine Hydroxylionen enthalten, und daher ist es verständlich, daß, wie im Anschluß an die Ausführungen von MIOLATI² in den früheren Mitteilungen gezeigt wurde, bisher meist nur saure Heteropolysalze isolierbar waren und mithin die wahre Basizität der Heteropolysäuren verkannt wurde. Aus denselben Gründen sind die „freien“ Heteropolysäuren nur in den Fällen isolierbar, in denen sehr starke Säuren vorliegen, bei denen die Stärke der Dissoziation den hydrolytischen Einfluß des Wassers überwindet.

Daher kommt es, daß die meisten bisher bekannten freien Heteropolysäuren zu den als „gesättigten Grenztypen“ bezeichneten Derivaten³ von Oxyden der Zusammensetzung $[XO_6]^m$ gehören, während nur wenige Derivate von Oxyden der Zusammensetzung

¹ I.—V. Mitteilung: *Z. anorg. Chem.* **69** (1911), 248, 261; **70** (1911), 73, 418; *Z. f. Elektrochem.* **17** (1911), 694.

² *Journ. prakt. Chem.* [2] **77** (1908), 417.

³ *Z. f. Elektrochem.* **17** (1911), 694.

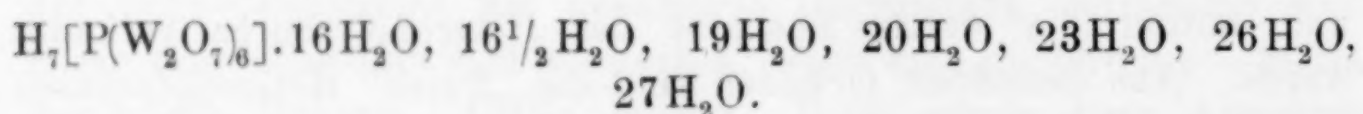
$[\text{XO}_4]_n$ dargestellt werden konnten. Zu der ersteren Gruppe gehören die 12-Wolframsäurephosphorsäure, 12-Wolframsäurekieselsäure, 12-Wolframsäureborsäure, 12-Wolframsäureaquosäure¹ (Metawolframsäure) sowie die 12-Molybdänsäurephosphorsäure und 12-Molybdänsäurekieselsäure. Alle diese Verbindungen zeichnen sich durch die Analogie ihrer Bildungsweisen und ihrer Eigenschaften aus und sind in dieser Richtung schon der Gegenstand mannigfacher Untersuchungen gewesen. Besonders haben ihre kristallographischen Eigenschaften mehrfach die Aufmerksamkeit auf sich gezogen,² da unzweifelhaft mehrere isomorphe Reihen bei ihnen existieren, deren chemische Zusammensetzung nicht immer mit dem Isomorphismus in Einklang zu bringen war.

Vom Standpunkte der WERNER-MIOLATISCHEN Hypothese lassen sich, wie in den früheren Mitteilungen gezeigt wurde, die Heteropolysalze übersichtlich systematisieren, und es ergab sich, daß auch die Analogie der Hydrate der freien Säuren bei konsequenter Durchführung dieser Anschauungen unzweifelhaft zum Ausdruck kam. Um dies darlegen zu können, mußten erst die zahlreichen in der Literatur beschriebenen Hydrate der freien Säuren kritisch untersucht werden.

12-Wolframsäurephosphorsäure.

Angegeben sind in der älteren Literatur³ folgende Hydrate:

Berechnet auf die Molekularformel $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3$ 39-Hydrat, 40-Hydrat, 45-Hydrat, $46\frac{1}{2}$ -Hydrat, 53-Hydrat, 59-Hydrat, 61-Hydrat. Auf die atomistische Formel, wie sie sich nach der WERNERSCHEN Theorie ergibt, umgerechnet, sind dies die Hydrate:



Nach einer neueren Untersuchung von H. COPAUX⁴ gibt es dagegen nur drei Hydrate: $\text{H}_7[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot 19\text{H}_2\text{O}$, $22\text{H}_2\text{O}$, $27\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Von diesen scheidet sich das letzte aus konzentrierten wässrigen Lösungen am besten bei ca. 35° in glänzenden Oktaedern aus, die schnell unter Wasserverlust zerfallen. Das 22-Hydrat soll aus schwach salpetersauren Lösungen und beim schnellen Abkühlen

¹ Z. anorg. Chem. 75 (1912), 141.

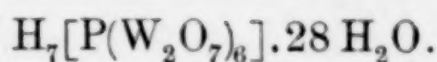
² Vgl. P. GROTH, Chem. Kristallographie 1, S. 126.

³ GMELIN-KRAUT-FRIEDHEIM III 1, 768.

⁴ Ann. chim. phys. [8] 17 (1909), 217.

heiß gesättigter wässriger Lösungen sich bilden, während das 19-Hydrat aus stark salpersauren Lösungen in der Kälte auskristallisiert. Das letztere ist nach COPAUX' Ansicht identisch mit dem von SOBOLEW¹ beschriebenen 16-Hydrat.

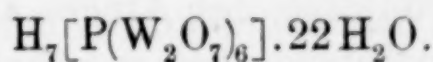
Es wurde die 12-Wolframsäurephosphorsäure durch Ausschütteln mit Äther nach dem DRECHSELSchen Verfahren dargestellt. Aus konzentrierter wässriger Lösung kristallisierten beim Stehen über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur prachtvolle glänzende Oktaeder aus, die schnell gründlich zentrifugiert und analysiert wurden. Die Glühverlustbestimmung, bei der sich Metaphosphorsäure und Wolframtrioxyd bildet, ergab, daß ein 28-Hydrat vorliegt:



	Berechnet:	Gefunden:
Glühverlust:	16.31	16.39 16.37%

Beim Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur verliert das 28-Hydrat ca. $24\text{H}_2\text{O}$ (gefunden: 12.37%, berechnet: 12.07%).

Das 28-Hydrat ist bei Zimmertemperatur und auch noch wesentlich darunter durchaus unbeständig. Selbst bei 0° werden die trockenen Kristalle sehr schnell trübe und zerfallen zu einem Pulver, das aus kleinen Rhomboedern besteht. Es ist dies das auch schon von COPAUX beschriebene 22-Hydrat, das man in größeren Kristallen aus schwach salpetersauren Lösungen der Säure erhält. Die Analyse des durch Umwandlung des 28-Hydrats erhaltenen Kristallmehles ergab:



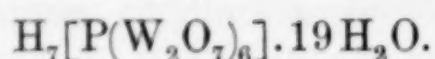
	Berechnet:	Gefunden:
P_2O_5	2.14	2.20 2.17%
WO_3	84.03	84.31 84.43
H_2O	13.83	
Glühverlust:	13.56	13.64%
$22\text{H}_2\text{O}$	11.96	11.96

Dieses Hydrat verliert seinen Gesamtgehalt von $22\text{H}_2\text{O}$ beim Stehen über Schwefelsäure im Vakuum. Es beginnt bei 89° zu schmelzen und gibt bei 94° eine einheitliche klare Schmelze.

Das 28-Hydrat ist mithin bei gewöhnlicher Temperatur metastabil, das 22-Hydrat stabil. Der Umwandlungspunkt liegt sehr tief, sicherlich weit unter 0° .

¹ Z. anorg. Chem. 12 (1896), 18.

Neben diesen beiden aus wässrigen Lösungen kristallisierenden Hydraten entsteht noch ein drittes wasserärmeres den Beobachtungen von SOBOLEW und COPAUX entsprechend, wenn man die gesättigte wässrige Lösung vorsichtig mit konzentrierter Salpetersäure versetzt. Es scheidet sich sofort ein aus kleinen Prismen bestehendes Kristallpulver ab, das zentrifugiert und lufttrocken immer noch geringe Mengen von Salpetersäure einschließt. Nach unserer Bestimmung ist es ein 19-Hydrat.



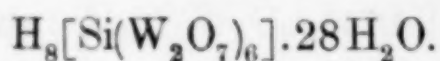
	Berechnet:	Gefunden:
Glühverlust:	12.16 %	12.60 %

Auch COPAUX findet, daß ein 19-Hydrat vorliegt, während SOBOLEW die Verbindung für ein 16-Hydrat hielt.

12-Wolframsäurekieselsäure.

Es sind bisher in der Literatur zwei Hydrate beschrieben $\text{H}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_2] \cdot 29\text{H}_2\text{O}$.¹ Daneben existiert noch MARIGNACS grundlegenden Untersuchungen ein Hydrat einer isomeren Säure $\text{H}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$. Diese letztere Verbindung, die sehr schwierig darzustellen ist, wurde zunächst nicht berücksichtigt; die Frage nach der Erklärung einer hier möglichen Isomerie muß noch gesondert behandelt werden.

Schüttelt man eine konzentrierte wässrige Lösung eines Wolframsäuresilikats nach Zusatz konzentrierter Salzsäure mit Äther aus und läßt nach Verdunsten des Äthers aus der gebildeten sirupösen Lösung den Rückstand bei gewöhnlicher Temperatur aus Wasser kristallisieren, so erhält man in großen Oktaedern das eine dieser bekannten Hydrate. Die Kristalle wurden gründlich zentrifugiert und schnell analysiert. Die Analyse ergab die Formel:



	Berechnet:	Gefunden:
SiO_2 :	1.76 %	1.82 1.82 %
WO_3 :	81.38	81.10 81.07
H_2O :	16.86	17.10 17.10

Dieses Hydrat ist identisch mit den bisher als 29-Hydrat beschriebenen Verbindung. Naturgemäß kann die Analyse die Diffe-

¹ GMELIN-KRAUT-FRIEDHEIM III 1, S. 855.

renz von 1 Mol H_2O kaum entscheiden (berechnet für $\text{H}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot 29\text{H}_2\text{O}$: SiO_2 1.75%, WO_3 80.97%, H_2O 17.28%). Wir bevorzugen die oben angegebene Formel hauptsächlich deshalb, weil die diesem Hydrate isomorphen Formen der anderen Heteropolysäuren insgesamt 28-Hydrate sind.

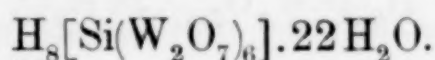
Die Verbindung verliert im Vakuum über Schwefelsäure $24\text{H}_2\text{O}$, hält also $4\text{H}_2\text{O}$ fester gebunden:

Berechnet für $24\text{H}_2\text{O}$: 12.64%; Gefunden: 12.79%.

Sie beginnt bei 33° im Kristallwasser zu schmelzen und gibt bei 53° eine klare Schmelze. Trennt man zwischen 35° und 40° die Schmelze vom Rückstand durch Zentrifugieren, so bleibt das weiter unten beschriebene 22-Hydrat zurück. Alle diese Tatsachen stehen im vollen Einklang mit älteren Beobachtungen von MARIGNAC und COPAUX.

Es wurde nun die Umwandlung dieses 28-Hydrats in das 22-Hydrat dilatometrisch verfolgt und es konnte so festgestellt werden, daß der Umwandlungspunkt zwischen 28° und 29° bei ungefähr 28.5° liegt.

Die Analyse des durch Umwandlung erhaltenen Hydrats ergab die Formel:



	Berechnet:	Gefunden:
Glühverlust:	14.19%	14.49 14.44%

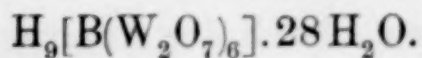
Dasselbe Hydrat erhält man, wenn man die Wolframsäurekieselsäure aus stark salpetersaurer Lösung kristallisieren läßt.

Dieses Hydrat schmilzt einheitlich bei 53° .

Hier ist mithin das 28-Hydrat bis ca. 29° , das 22-Hydrat von 29 — 53° stabil. Ein wasserärmeres Hydrat der Wolframsäurekieselsäure wurde nicht gefunden.

12-Wolframsäureborsäure.

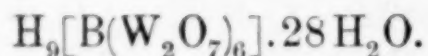
Die Wolframsäureborate sind neuerdings von H. COPAUX sehr eingehend untersucht worden.¹ COPAUX erhielt eine in Oktaedern mit Würfelfläche kristallisierende Säure, auf deren Isomorphismus mit $\text{H}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ er hinweist. Er formuliert dieselbe also $5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 24\text{WO}_3 + 61\text{H}_2\text{O}$, jedoch stimmen seine Analysenwerte innerhalb der Fehlergrenzen ebenso gut auf die Formel:



¹ *Ann. chim. phys.* [8] 17 (1909), 217.

	Berechnet:	Gefunden (COPAU):		
B ₂ O ₃ :	1.03%	0.88	1.00	1.10%
WO ₃ :	81.78	81.30	81.59	81.45
H ₂ O:	17.19	17.32	17.43	17.40

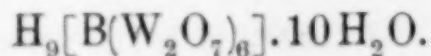
Wir erhielten dieselbe Verbindung bei genauer Einhaltung der Darstellungsvorschriften COPAU'. 100 g Natriumwolframat und 150 g Borsäure werden in 400—500 ccm siedenden Wassers gelöst und die Lösung gekocht bis eine Probe bei Zusatz von Chlorwasserstoffsäure keine Wolframsäure mehr ausfällen läßt. Die erkaltete Lösung wird von der aus Borsäure und Natriumborat bestehenden Kristallmasse abgesaugt, erneut mit 70 g Borsäure versetzt und auf freier Flamme konzentriert. Die beim Erkalten abgeschiedene Kristallisation wird wieder abgesaugt, mit 33%iger Schwefelsäure etwas gewaschen. Die nunmehr erhaltene Lauge wird nach DRECHSEL mit dem zwei- bis dreifachen Volumen 33%iger Schwefelsäure und Äther ausgeschüttelt; die ölige ätherische Schicht wird in kaltem Wasser gelöst und ergibt beim Stehen im Vakuum über Schwefelsäure die Wolframsäureborsäure in guter Ausbeute. Unsere Analyse des erhaltenen Produktes führte zu den folgenden Werten:



	Berechnet:	Befunden:		
B ₂ O ₃ :	1.03%	1.18	1.25	1.19%
WO ₃ :	81.78	82.09		
H ₂ O:	17.19	17.34	17.24	

Das Hydrat beginnt bei 45° zu schmelzen und gibt bei 51° eine einheitliche klare Schmelze.

Es gelingt nicht durch vorsichtiges Erhitzen über den Schmelzpunkt dieses 28-Hydrat in ein 22-Hydrat überzuführen wie bei den anderen vorher beschriebenen Verbindungen. Auch aus Lösungen der Säure in verdünnter Salpetersäure kristallisiert kein anderes Hydrat aus, da dieselben unter Abscheidung von Wolframsäure sich sehr schnell zersetzen. Lösungen der Säure in konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) jedoch liefern beim Einengen über Ätzalkali weiße Krusten mikroskopischer Kristalle, die klar in kaltem Wasser löslich alle Reaktionen der 12-Wolframsäureborsäure gehen. Diese Kristalle zentrifugiert, und lufttrocken enthalten noch geringe Mengen Salpetersäure. Sie zersetzten sich beim Erhitzen ohne vorher zu schmelzen. Nach der Analyse sind sie ein 10-Hydrat.



	Berechnet:	Gefunden:
Glühverlust:	8.47 %	8.66 %

COPAUX beschreibt neben dem oben behandelten 28-Hydrat $H_9[B(W_2O_7)_6] \cdot 28H_2O$ eine zweite Wolframsäureborsäure, die sich häufig aus denselben Lösungen in „bipyramidalen hexagonalen Prismen“ ausscheidet und der er die Formel $6H_2O \cdot B_2O_3 \cdot 28WO_3 \cdot 56H_2O$ zuerteilt. ROSENHEIM¹ zeigte, daß die Analysenwerte COPAUX ebensogut auf die Formel eines 22-Hydrats $H_9[B(W_2O_7)_6] \cdot 22H_2O$ stimmten, eine Tatsache, die für die Betrachtungsweise der Heteropolysäuren nach der WERNER-MIOLATISCHEN Theorie wichtig ist, da in der COPAUXschen Formel die „Grenzzahl“ 12 der koordinierten Wolframationen überschritten wäre. Er meinte demnach, daß diese hexagonale Säure als das 22-Hydrat derselben Wolframsäureborsäure zu betrachten sei, deren 28-Hydrat oben beschrieben ist. Demgegenüber hielt COPAUX² an seiner früheren Auffassung fest, da die hexagonale Wolframsäureborsäure nicht isomorph ist $H_7[P(W_2O_7)_6] \cdot 22H_2O$ und $H_8[Si(W_2O_7)_6] \cdot 22H_2O$, was sie sein müßte, wenn ROSENHEIMS Annahme zuträfe.

Tatsächlich hat sich nun gezeigt, daß die hexagonale Wolframsäureborsäure keinesfalls ein Hydrat derselben Säure ist, wie das 28-Hydrat. Wir erhielten sie ebenso wie COPAUX zu gleicher Zeit aus derselben Lösung wie das oktaedrische 28-Hydrat; durch Schlemmen mit der Mutterlauge konnte man die feinen Prismen leicht von den großen Oktaedern vollständig trennen.

Daraus, daß beide Säuren bei derselben Temperatur aus derselben Lauge nebeneinander kristallisieren, geht schon hervor, daß wahrscheinlich nicht zwei verschiedene Hydrate derselben Säure vorliegen. Es gelang dementsprechend auch nicht die hexagonale Säure in das 28-Hydrat umzuwandeln. COPAUX' Auffassungsweise dieser beiden Stoffe als zweier Hydrate zweier verschiedener Säuren, ist demnach entgegen der früheren Annahme von ROSENHEIM durchaus richtig.

Diese Tatsache braucht aber nicht, wie COPAUX es tut, durch die von ihm vorgeschlagene Formel zum Ausdruck gebracht zu werden. Da diese Formel allen bisherigen Erfahrungen bei den Heteropolysalzen widerspricht — sie enthält $14WO_3$ auf ein Bor — so erscheint es viel rationeller auch diese Verbindung als eine

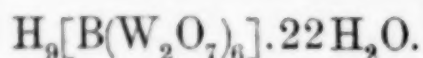
¹ Z. anorg. Chem. 70 (1911), 423.

² Z. anorg. Chem. 74 (1912), 352.

12-Wolframsäureborsäure anzusehen, zumal diese Formulierung ebenso gut auf die gefundenen Analysenwerte stimmt, wie die COPAUX'. Man muß sie demnach als ein Isomeres der im 28-Hydrat enthaltenen Säure betrachten, analog der Isomerie, die MARIGNAC bereits bei den 12-Wolframsäurekieselsäuren beschrieben hat.

Wie diese Isomerien zu erklären und der WERNER-MIOLOTISCHEN Auffassungsweise anzupassen sind, muß weiteren Studien vorbehalten bleiben.

Der hexagonalen Säure kommt nach unseren Untersuchungen die Formel zu:



	Berechnet:	Gefunden:
Glühverlust:	14.47 %	14.56 14.72 %

Die Säure verliert beim Erhitzen das Wasser ohne zu schmelzen.

Die 12-Wolframsäureborsäure bildet mithin ein 28- und ein 10-Hydrat. Ferner existiert ein 22-Hydrat einer der ersten wahrscheinlich isomeren 12-Wolframsäureborsäure.

12-Wolframsäureaquosäure.

Die Metawolframsäure ist, wie sich aus den Versuchen von ROSENHEIM und KOHN¹ und COPAUX² ergeben hat, unzweifelhaft als eine Heteropolysäure eines wasserhaltigen komplexen Anions zu betrachten. Nach der Formulierung von COPAUX schließt sie sich den anderen Heteropolysäuren der Wolframsäure vollständig an. Sie ist mit der Formel $\text{H}_{10}[\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$ zehnbasisch; doch sind bisher nur sechsbasische Salze bekannt.

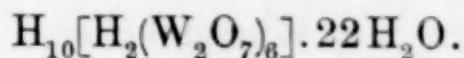
Die freie Säure ist recht unbeständig, da sie außerordentlich leicht der Hydrolyse unterworfen ist. Diese Eigenschaft entspricht vollständig dem Verhalten der anderen Heteropolywolframsäuren, deren hydrolytische Zersetzlichkeit von der Wolframsäurephosphorsäure bis zur Wolframsäureborsäure sehr zunimmt.

Diese Zersetzlichkeit machte es naturgemäß sehr schwer, ein reines Säurehydrat zu erhalten und daher sind die Angaben über den Wassergehalt des Metawolframsäurehydrats widerspruchsvoll: sie schwanken zwischen den Formeln $\text{H}_2\text{W}_4\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $8.5\text{H}_2\text{O}$ und

¹ Z. anorg. Chem. 69 (1911), 247; 70 (1911), 418; 75 (1912), 141.

² Ann. chim. phys. [8] 17 (1909), 217; Z. anorg. Chem. 70 (1911), 297; 74 (1912), 351.

9H₂O. Legt man den Berechnungen die neue obige Formel zugrunde, so ergibt sich, daß die Mehrzahl der Analysen auf ein 22-Hydrat stimmen.



Berechnet:		Gefunden:						
		SCHEIBLER	SOBOLEW	COPAU		ROSENHEIM u. KOHN		
WO ₃ :	84.65%	84.15	83.88			85.11	84.96	85.23%
H ₂ O:	15.35	15.75	16.12	15.49	15.52	14.93	15.06	15.14

Diese Formel dürfte mithin am besten dem experimentellen Befunde entsprechen und sie wird weiterhin dadurch gestützt, daß, wie COPAU zeigt, dieses Säurehydrat isomorph dem Hydrate H₈[Si(W₂O₇)₆]·22H₂O kristallisiert.

Es gelang nicht ein wasserreicheres Hydrat der Säure zu isolieren. Sehr wahrscheinlich wird analog den anderen Heteropolysäuren ein 28-Hydrat existenzfähig sein; doch liegt das Existenzgebiet dieses Hydrats sicher bei sehr tiefen Temperaturen und da einerseits die Löslichkeit der Säure in Wasser eine sehr große ist, andererseits die Unbeständigkeit der wässrigen Lösungen mit steigender Konzentration außerordentlich anwächst, so scheiterten alle Versuche, ein solches Hydrat darzustellen.

Ebensowenig konnte die Existenz eines wasserärmeren Hydrats mit Sicherheit erwiesen werden. ROSENHEIM und KOHN¹ haben zwar früher Präparate der Metawolframsäure erhalten, deren Analysen auf die Formel H₂W₄O₁₃·6H₂O stimmen; dies würde angenähert dem 15-Hydrat H₁₀[H₂(W₂O₇)₆]·15H₂O, möglicherweise auch dem 12-Hydrat H₁₀[H₂(W₂O₇)₆]·12H₂O entsprechen. Jedoch lassen es wiederholte Untersuchungen unentschieden, ob tatsächlich ein selbständiges Hydrat vorliegt oder ob der frühere Befund nur durch die leichte Verwitterbarkeit des 22-Hydrats erklärt wird.

Mithin ist das einzige bisher mit Sicherheit bekannte Hydrat der 12-Wolframsäureaquosäure das 22-Hydrat.

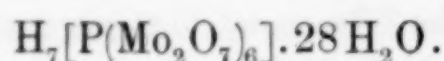
12-Molybdänsäurephosphorsäure.

Von Hydraten der 12-Molybdänsäurephosphorsäure sind bisher beschrieben² P₂O₅·24MoO₃·61H₂O, P₂O₅·24MoO₃·62H₂O die offenbar beide identisch sind und aus wässrigen Lösungen erhalten sind, und P₂O₅·24MoO₃·32H₂O das aus stark salpetersaurer Lösung auskristallisieren soll.

¹ l. c.

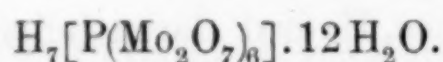
² GMELIN-KRAUT-FRIEDHEIM III 1, S. 955.

Nach der DRECHSELSchen Methode wurde reine 12-Molybdänsäurephosphorsäure dargestellt. Dieselbe kristallisierte aus konzentrierter wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in gut ausgebildeten Oktaedern mit Würfelflächen. Die Analyse stimmte auf das 28-Hydrat.



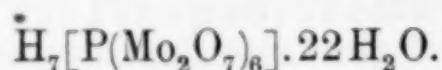
	Berechnet:	Gefunden:
P_2O_5 :	3.00%	2.99 2.99%
MoO_3 :	73.02	72.90 73.08
H_2O :	23.98	
Glühverlust:	23.59	23.61
$28 \text{H}_2\text{O}$:	21.30	21.01

Das Hydrat beginnt bei 78° zu schmelzen und gibt bei 98° einen klaren Schmelzfluß. Eine größere Menge Substanz wurde bei ca. 90° längere Zeit geschmolzen und der geschmolzene Teil vom ungeschmolzenen durch Zentrifugieren getrennt. Der Rückstand war deutlich kristallinisch und der Analyse nach annähernd ein 12-Hydrat.



	Berechnet:	Gefunden:
Glühverlust:	10.46%	10.73%

Jedoch läßt sich nicht mit Bestimmtheit sagen, ob hier wirklich ein individuelles Hydrat oder nur ein Verwitterungsprodukt vorliegt. Aus einer Lösung des 28-Hydrats in konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) scheidet sich jedoch in gut ausgebildeten kleinen Tafeln ein 22-Hydrat ab. Dasselbe wurde durch Zentrifugieren von der Mutterlauge getrennt, hielt aber hartnäckig geringe Mengen Salpetersäure zurück.



	Berechnet:	Gefunden:
Glühverlust:	19.95%	20.38%

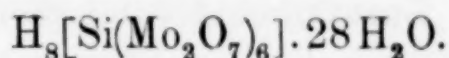
Im Exsikkator über Schwefelsäure verliert das Hydrat $20 \text{H}_2\text{O}$ bei Zimmertemperatur. Berechnet: 15.96%; gefunden: 15.95%.

Mit Sicherheit ist mithin für die 12-Molybdänsäurephosphorsäure die Existenz eines 22- und 28-Hydrats erwiesen.

12-Molybdänsäurekieselsäure.

Von der 12-Molybdänsäurekieselsäure sind nach den bisherigen Literaturangaben¹ die folgenden Hydrate bekannt: $\text{SiO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, $32\text{H}_2\text{O}$, $33\text{H}_2\text{O}$ und $17\text{H}_2\text{O}$. Es ist offenbar und wird durch die Beschreibung der Hydrate als „Kubooktaeder“ bestätigt, daß das 32- und 33-Hydrat — nach der neueren Formulierung das 28-Hydrat: $\text{H}_8[\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ — identisch sind. Aber auch das 26-Hydrat — nach unserer Formulierung ein 22-Hydrat: $\text{H}_8[\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ — kristallisiert nach Angabe seines Entdeckers PARMENTIER² in Kubooktaedern und hat denselben Schmelzpunkt 45° wie das wasserreichere Hydrat. Es scheint demnach ebenfalls mit dem ersten Hydrat identisch zu sein. Diese Annahme wird durch COPAUX³ bestätigt, der das 22-Hydrat nicht erhalten konnte; aus salpetersaurer Lösung konnte er das 17-Hydrat — nach unserer Formulierung: $\text{H}_8[\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ — gewinnen.

Die 12-Molybdänsäurekieselsäure wurde nach der DRECHSELschen Methode dargestellt und in tiefgelben schönen Oktaedern mit Würfelflächen erhalten. Die Analyse ergab, daß ein 28-Hydrat vorliegt.

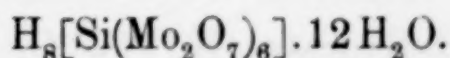


	Berechnet:	Gefunden:
SiO_2 :	2.54 %	2.64 2.60 %
MoO_3 :	73.07	72.81 72.69
H_2O :	24.40	24.72 24.73

Das Hydrat beginnt bei 47° zu schmelzen und gibt bei 55° eine homogene klare Schmelze.

Es gelang nun nicht dieses Hydrat in ein 22-Hydrat überzuführen. Das 28-Hydrat wurde bei 50° teilweise geschmolzen und der Rückstand von dem geschmolzenen Teile durch Zentrifugieren getrennt. Die Analyse des Rückstandes ergab, daß wieder das 28-Hydrat — etwas aber nur wenig verwittert — vorlag.

Aus Lösungen des 28-Hydrats in verdünnter oder konzentrierter Salpetersäure kristallisierten kleine gelbe Tafeln aus. Dieselben wurden zentrifugiert und trotz eines geringen Salpetersäuregehaltes analysiert.



¹ GMELIN-KRAUT-FRIEDHEIM III 1, S. 1036.

² *Compt. rend.* 94 (1882), 213.

³ *Ann. chim. phys.* [8] 7 (1906), 118.

	Berechnet:	Gefunden:
H ₂ O:	13.89 %	13.95 %

Dieses Hydrat gibt sein Wasser ab ohne zu schmelzen. Es ist sicher identisch mit COPAUX' 13-Hydrat.

Die 12-Molybdänsäurekieselsäure bildet mithin ein 12- und 28-Hydrat; jedoch sicher kein 22-Hydrat.

Nach der vorliegenden Untersuchung existieren von den freien Heteropolysäuren des gesättigten Grenztypus mithin nur die folgenden Hydrate:

H ₇ [P(W ₂ O ₇) ₆]	: 28 H ₂ O	22 H ₂ O	19 H ₂ O
H ₈ [Si(W ₂ O ₇) ₆]	: 28 H ₂ O	22 H ₂ O	<u>20 H₂O</u>
H ₉ [B(W ₂ O ₇) ₆]	: 28 H ₂ O	<u>22 H₂O</u>	10 H ₂ O
H ₁₀ [H ₂ (W ₂ O ₇) ₆]:		22 H ₂ O	15 od. 12 H ₂ O(?)
H ₇ [P(Mo ₂ O ₇) ₆]	: 28 H ₂ O	22 H ₂ O	12 H ₂ O(?)
H ₈ [Si(Mo ₂ O ₇) ₆]	: 28 H ₂ O		12 H ₂ O

Die beiden umklammerten Hydrate gehören nicht zu denselben Säuren wie die anderen Hydrate, sondern wahrscheinlich zu diesen isomeren Säuren. Die mit Fragezeichen versehenen Hydrate sind in ihrer Existenz und Zusammensetzung noch unsicher.

Die 28-Hydrate sind bei allen Säuren außer der 12-Wolframsäureaquosäure isolierbar; sie sind sämtlich isomorph. Ihr Existenzgebiete sind sehr verschieden: H₇[P(W₂O₇)₆].28 H₂O ist bei Zimmertemperatur metastabil und geht schon weit unter 0° in das 22-Hydrat über, während dieselbe Umwandlung bei H₈[Si(W₂O₇)₆].28 H₂O erst bei 28.5° bei H₇[P(Mo₂O₇)₆].28 H₂O erst über 90° eintritt.

Demgemäß zerfällt H₇[P(W₂O₇)₆].28 H₂O schon nach kürzester Zeit beim Stehen selbst in verschlossener Flasche; läßt man es jedoch aus Laugen kristallisieren, die nur 1—2% von H₇[P(Mo₂O₇)₆] enthalten, so erhält man ganz schwach gelblich gefärbte Molybdänsäurephosphorsäurehaltige Kristalle des 28-Hydrats, die unbegrenzt haltbar sind.

Die 22-Hydrate wurden bei der Wolframsäurephosphorsäure und Wolframsäurekieselsäure durch direkte Umwandlung oder durch Kristallisation aus salpetersauren Lösungen bei der Molybdänsäurephosphorsäure nur auf letzterem Wege erhalten. Wie schon COPAUX gezeigt hat, sind die 22-Hydrate: H₇[P(W₂O₇)₆].22 H₂O, H₈[Si(W₂O₇)₆].22 H₂O und H₁₀[H₂(W₂O₇)₆].22 H₂O isomorph und es erscheint sicher, daß das hier neu dargestellte Hydrat H₇[P(Mo₂O₇)₆].22 H₂O ebenfalls dieser isomorphen Reihe angehören wird. Das Hydrat H₉[B(W₂O₇)₆].

$22\text{H}_2\text{O}$ gehört nicht in diese Reihe; es ist, wie auch COPAUX gezeigt hat, nicht isomorph den analog zusammengesetzten Hydraten; es ist nicht aus dem 28-Hydrat darstellbar und in dasselbe überführbar. Man muß daher vorläufig annehmen, daß es ebenso wie das 20-Hydrat der Wolframsäurekieselsäure nach MARIGNACS Darlegungen das Hydrat einer isomeren Wolframsäureborsäure ist.

Die wasserärmsten Hydrate der untersuchten Säuren zeigen in ihrer Zusammensetzung nicht dieselbe Analogie wie die 28- und 22-Hydrate. Sie sind aus konzentriert salpetersauren Lösungen der Säuren erhalten und enthielten, trotzdem sie möglichst sorgfältig zentrifugiert und getrocknet wurden, bisweilen etwas Salpetersäure. Es läßt sich daher in manchen Fällen nicht mit absoluter Bestimmtheit behaupten, ob die Hydrate die angegebene Zusammensetzung haben oder etwa 1 oder 2 Mol H_2O mehr oder weniger enthalten, zumal eine geringe Differenz im Wassergehalt der Säurehydrate in den analytischen Resultaten sehr wenig zum Ausdruck kommt. Ganz sicher gestellt sind die Formeln $\text{H}_7[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]\cdot 19\text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Diese wasserärmsten Hydrate geben das Wasser ab ohne zu schmelzen, während die 28- und 22-Hydrate ausgeprägte Schmelzpunkte besitzen.

Die Anwendung der WERNER-MIOLATISCHEN Anschauungen auf die Heteropolysäuren führt, wie diese Ergebnisse zeigen, zu einer wesentlichen Vereinfachung des vorher ziemlich verworrenen Tatsachenmaterials. Die Isomorphie der einzelnen Reihen findet in den Formeln einen klaren, verständlichen Ausdruck und es wird deutlich, daß zahlreiche Hydrate, die bisher in der Literatur als charakterisierte besondere Individua angeführt waren, nicht existieren oder mit anderen zusammenfallen.

Berlin N., Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, 21. Juni 1912.

Bei der Redaktion eingegangen am 22 Juni 1912.

Zur Kenntnis des Kupferjodürs.

Von

MORITZ KOHN und ARTUR KLEIN.

Zur Ermittlung des Jodgehaltes in der erst jüngst beschriebenen roten Doppelverbindung des Kupferjodürs mit dem Chinolinjod-methylat¹ ist von dem einen von uns die von BAUBIGNY und CHAVANNE² zur Bestimmung des Jods in organischen Substanzen angegebene Methode verwendet worden. Es war naheliegend zu untersuchen, ob mit Hilfe des genannten Verfahrens auch die Bestimmung des Jods in reinem Kupferjodür sich vornehmen ließe. Die Reinheit des verwendeten Kupferjodürs wurde zunächst durch die Kupferbestimmung kontrolliert.

Zur Bestimmung des Kupfers übergießen wir die Substanz (etwa 0.5 g) mit 15—20 ccm Salpetersäure (1:1), kochen das in Freiheit gesetzte Jod im offenen Kolben fort und dampfen die Kupfernitratlösung auf dem Wasserbade bis zur feuchten Salzmasse ein. Dieselbe wird mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und die schwefelsaure Lösung neuerlich eingedampft. Der Abdampfrückstand wird in Wasser gelöst, das Kupfer als Sulfid ausgefällt und in der üblichen Weise als Sulfür gewogen. Man verwendet ein bei 130° getrocknetes Jodür.

I. 0.4627 g Substanz gaben 0.1922 g Cu_2S .

II. 0.5250 g „ „ 0.2185 g Cu_2S .

In 100 Teilen:

		Gefunden	Berechnet für Cu_2J_2
Cu . . .	I. 33.17	II. 33.24	33.37

Zur Ermittlung des Jodgehalts verfahren wir in folgender Weise: 1—1.5 g Silbernitrat werden in einem etwa 200 ccm fassenden Erlenmeyerkolben aus Jenenserglas in 40 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst und das erkaltete Gemisch mit 5 g reinsten

¹ M. KOHN, *Monatsh. f. Chemie* 1912, 919—922.

² Vgl. EMDE, *Chem. Ztg.* 35 (1911), 450 u. f.

Kaliumbichromats versetzt. Durch möglichst gelindes Erwärmen wird das Kaliumbichromat in Lösung gebracht und hierauf der Kolbeninhalt völlig erkalten gelassen. Man läßt jetzt das mit etwa 0.3 g Substanz beschickte Wägeröhrchen in den Kolben gleiten und erhitzt unter häufigem Umschütteln, bis eine langsame Sauerstoffentwicklung einsetzt. Man beobachtet auf dem Boden des Kolbens zunächst die Ausscheidung von gelbem Jodsilber, welches beim Umschwenken unter Bildung von Silberjodat in Lösung geht. Bei Beginn der Sauerstoffentwicklung entfernt man sofort das Reaktionsgemisch von der Flamme und läßt vollständig erkalten. Das Kupferjodür ist jetzt vollkommen aufgeschlossen. Man gießt den Kolbeninhalt in ungefähr 80 ccm Wasser ein, spült den Kolben mit Wasser nach und versetzt die wässerige Lösung mit einer kalt gesättigten Natriumsulfitlösung, bis die Farbe durch vollständige Reduktion der unveränderten Chromsäure grün geworden ist und kein Silberjodid mehr fällt. Die stark nach Schwefeldioxyd riechende Flüssigkeit läßt man etwa 3 Stunden stehen, wobei das Jodsilber sich absetzt. Man fügt nun ungefähr $\frac{1}{4}$ des Gesamtvolumens an konzentrierter Salpetersäure zu, rührt kräftig um und gießt die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit durch einen Goochtiiegel. Das zurückbleibende Silberjodid übergießt man mit verdünnter Salpetersäure, filtriert durch den Goochtiiegel ab, wäscht mit Wasser nach und wägt nach dem Trocknen bei 130° . Bei richtig durchgeführter Analyse erfolgt keine Reduktion des Jodsilbers und der Niederschlag besitzt eine rein gelbe Farbe.

I.	0.3377 g	Substanz	gaben	0.4163 g	AgJ.
II.	0.3067 g	„	„	0.3790 g	AgJ.
III.	0.3199 g	„	„	0.3962 g	AgJ.
IV.	0.3129 g	„	„	0.3843 g	AgJ.
V.	0.3240 g	„	„	0.4003 g	AgJ.
VI.	0.3176 g	„	„	0.3928 g	AgJ..

In 100 Teilen:

		Gefunden					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
J . . .		66.64	66.80	66.95	66.39	66.78	66.85
Gefunden im Mittel: J 66.73.		Berechnet für Cu_2J_2 : 66.63.					

Es läßt sich mithin der Jodgehalt des Kupferjodürs in dieser Weise recht genau bestimmen.

Der eine von uns hatte seinerzeit mitgeteilt,¹ daß Kupferjodür in wässrigen Kaliumbromidlösungen löslich ist. Auch wässrige Bromammonlösungen nehmen nennenswerte Mengen von Kupferjodür bei gewöhnlicher Temperatur auf. Die Herstellung der gesättigten Lösungen erfolgte in der in der früheren Abhandlung² beschriebenen Weise. Die abgemessenen Flüssigkeitsvolumina wurden nach Zusatz von Salpetersäure auf dem Wasserbade eingedunstet, wobei Brom und Jod entweichen. Nach neuerlichem Eindampfen unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wurde in Wasser gelöst, das Kupfer als Sulfid gefällt und als Sulfür gewogen.

I. 50 ccm der bei einer Temperatur von 20° C gesättigten Lösung von Cu_2J_2 in 2-norm. NH_4Br -Lösung lieferten 0.0400 g Cu_2S , bzw. 0.0401 g Cu_2S . Daher im Mittel 0.04005 g Cu_2S . Somit sind in 1000 ccm der gesättigten Lösung des Cu_2J_2 in einer 2-norm. NH_4Br -Lösung bei einer Temperatur von 20° C 1.9068 g Cu_2J_2 enthalten.

II. 50 ccm der bei einer Temperatur von 20° C gesättigten Lösung von Cu_2J_2 in 3-norm. NH_4Br -Lösung lieferten 0.0760 g Cu_2S , bzw. 0.0767 g Cu_2S . Daher im Mittel 0.07635 g Cu_2S . Somit sind in 1000 ccm der gesättigten Lösung des Cu_2J_2 in einer 3-norm. NH_4Br -Lösung bei einer Temperatur von 20° C 3.6540 g Cu_2J_2 enthalten.

III. 25 ccm der bei einer Temperatur von 20° C gesättigten Lösung von Cu_2J_2 in 4-norm. NH_4Br -Lösung lieferten 0.0628 g Cu_2S , bzw. 0.0638 g Cu_2S . Daher im Mittel 0.0633 g Cu_2S . Somit sind in 1000 ccm der gesättigten Lösung des Cu_2J_2 in einer 4-norm. NH_4Br -Lösung bei einer Temperatur von 20° C 6.0588 g Cu_2J_2 enthalten.

¹ M. Kohn, *Z. anorg. Chem.* 63 (1909), 337 u. f.

² l. c.

Wien, Chem. Laboratorium der Wiener Handelsakademie, 27. Juni 1912.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Juli 1912.

Über den Gehalt des Kaliumchlorats an Kaliumchlorid und über die nephelometrische Kontrolle.

Von

FRIEDRICH MEYER und ARTHUR STÄHLER.

Unter obigem Titel veröffentlichte vor kurzem GUYE¹ eine Besprechung unserer Arbeit: „Neubestimmung des Verhältnisses der Molekulargewichte von Kaliumchlorat und Kaliumchlorid.“² Trotz des für uns recht günstigen Ergebnisses dieser Kritik, sehen wir uns doch gezwungen ein Versehen GUYES bei seinen Bemerkungen über die Genauigkeit der nephelometrischen Methode zu korrigieren. GUYE gibt die Löslichkeit des Silberchlorids zu 1.8 mg pro Liter an und behauptet, daß diese Silberchloridmenge der nephelometrischen Beobachtung entginge. Wenn die Löslichkeit des Silberchlorids nun in der zu untersuchenden und der bekannten Lösung verschieden sei, so könne hierdurch ein recht beträchtlicher Fehler entstehen; z. B. wäre es in unserem Falle, beim Kaliumchlorat, möglich, daß uns 0.9 mg KCl pro 71 g KClO₃ (entspr. 1 l bei 20° ges. Lösung) entgangen wären. Abgesehen davon, daß die Löslichkeit von Silberchlorid in Kaliumchloratlösung wahrscheinlich nicht größer, sondern eher kleiner ist als im Wasser, wie GUYE selbst im Laufe seiner Besprechung angibt, scheint von ihm ganz übersehen worden zu sein, daß man im Nephelometer niemals eine Lösung von Silberchlorid in reinem Wasser oder reiner Salz-(Chlorat)-Lösung hat, sondern, daß stets entweder Chlorion und Silberion in großem Überschuß vorhanden ist. Wie allgemein bekannt, wird hierdurch die Löslichkeit des Silberchlorids ganz bedeutend herabgesetzt, und zwar beträgt sie nach den sorgfältigen Untersuchungen, welche RICHARDS und WELLS gelegentlich der Bestimmung des Atomgewichts des Natriums³ ausgeführt

¹ Journ. Chem. Phys. 10, Nr. 1.

² Z. anorg. Chem. 71 (1911), 378—402.

³ Z. anorg. Chem. 47 (1905), 56—135.

haben, 0.03 mg pro Liter. In dieser Größenordnung könnte allerdings, abgesehen von zufälligen und persönlichen Fehlern, die Ablesung am Nephelometer fehlerhaft sein.

Prüfen wir nun, welchen Einfluß dieser Fehler auf die Reinheit des Kaliumchlorats hat, so ergibt sich, daß hierdurch im ungünstigsten Falle das Chlorat pro Gramm 0.00022 mg KCl oder ca. 0.00011 mg Cl' mehr oder weniger enthalten kann als wir angegeben haben. Eine derartige Verunreinigung beeinflusst erst die sechste Dezimale der Atomgewichte des Chlors und Kaliums, und ist also auf unser Resultat ohne den allergeringsten Einfluß.

Berlin, Chem. Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Juni 1912.



Fig. 1. Okauo-Eisen aus dem Muster.
Lineal $\frac{1}{27}$ Naturgröße.

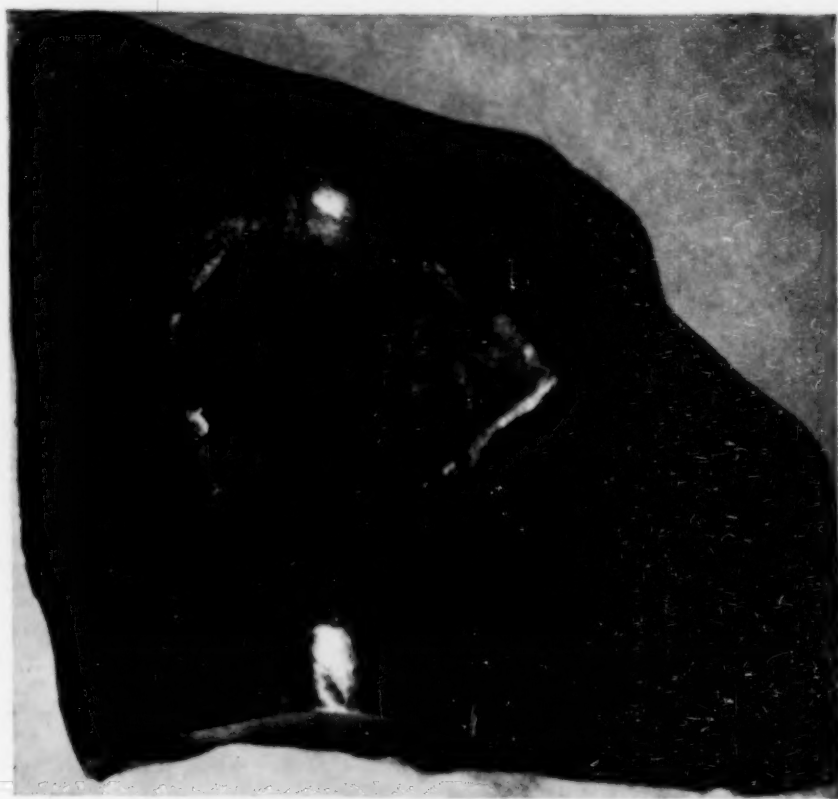


Fig. 2. Okauo-Eisen im Teile.
 $\frac{1}{2}$ Naturgröße.

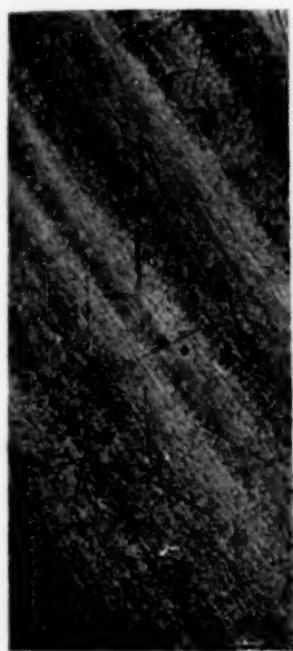


Fig. 3. NEUMANNsche Linien auf
der Ätzfläche.

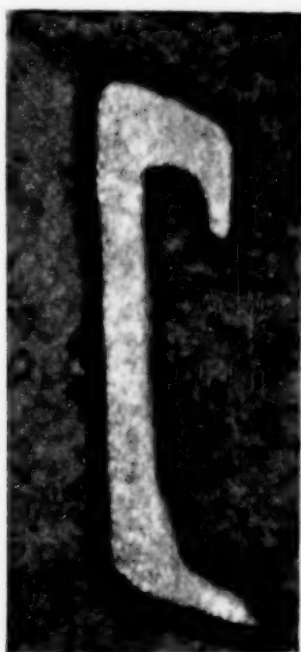


Fig. 4. Rhabdit im Okauo-Eisen.
90 fache Vergr.



Fig. 5. Rhabdit im Okauo-Eisen.
90 fache Vergr.

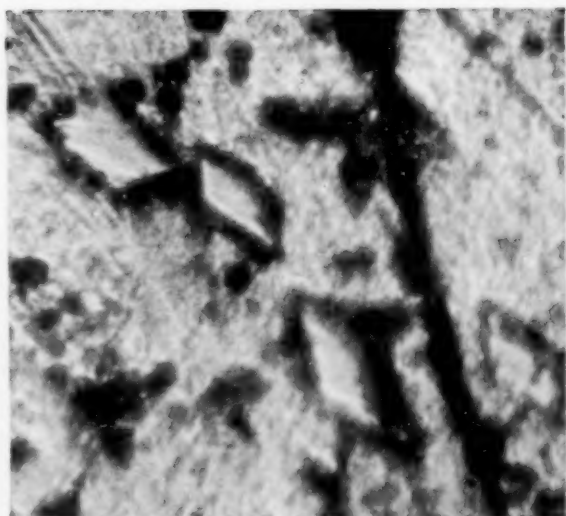


Fig. 6. Rhabdit im Okauo-Eisen.
90 fache Vergr.

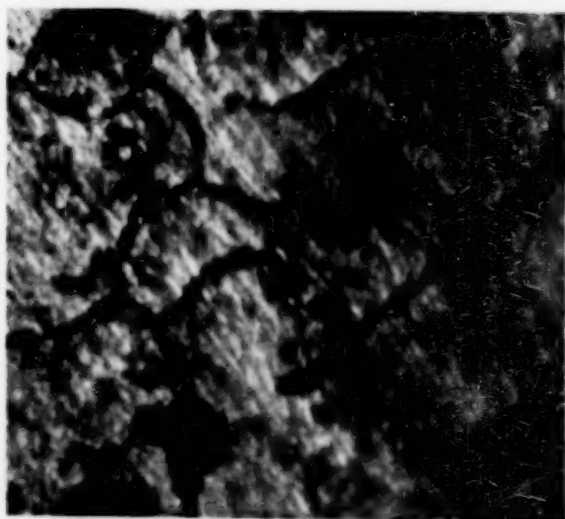


Fig. 7. Veränderte Struktur des Okauo-Eisens nach
der starken Erhitzung. 90 fache Vergr.

Das Oxalat-Permanganatverfahren zur Bestimmung von Kupfer neben Cadmium, Arsen, Eisen oder Blei.

Von

H. L. WARD.¹

In einer Mitteilung aus diesem Laboratorium ist von PETERS² gezeigt worden, daß Kupferoxalat praktisch vollständig aus Lösungen von Kupfersalzen durch Oxalsäure gefällt werden kann, vorausgesetzt daß das Flüssigkeitsvolumen nicht zu groß ist, und daß die vorhandene Kupfermenge über einen Minimalwert hinausgeht, der etwas von den Bedingungen abhängig ist. Noch später³ konnte festgestellt werden, daß die Übersättigung, durch die die Ausfällung ganz kleiner Mengen von Kupferoxalat verhindert wird, leicht aufgehoben werden kann, indem man die Lösung gefrieren läßt, oder durch Zusatz von 50% Alkohol zur Flüssigkeit und in noch höherem Maße durch völliges Eindampfen sowie durch Zusatz von großen Mengen Essigsäure. Das beste und zweckmäßigste Verfahren für die Fällung großer und kleiner Mengen Kupferoxalat von idealer Zusammensetzung besteht darin, daß man 2 g Oxalsäure zu 20 ccm oder 4 g zu 100 ccm der 50% Essigsäure enthaltenden Kupferlösung setzt, in der überdies 5–10% Salpetersäure vorhanden sind. Die Permanganattitration des ausgewaschenen Oxalats in Gegenwart von Schwefelsäure liefert eine sehr genaue Bestimmung des Kupfers.

Die vorliegende Mitteilung gibt einen Bericht über Versuche, die beschriebenen zwei Verfahren zur Trennung des Kupfers von Cadmium, Arsen und Eisen anzuwenden, sowie das Kupfer nach Abscheidung des Bleis als Sulfat zu bestimmen.

Bei den im ersten Teil von Tabelle 1 zusammengestellten Versuchen wurde eine Kupfersulfatlösung von bekanntem Gehalt mit 1 g Oxalsäure behandelt, die man in fester Form zur siedenden Lösung

¹ Aus dem Amer. Journ. Sci. (Sill.) ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

² Amer. Journ. Sci. (Sill.) [4] 10, 359.

³ GOOCH u. WARD, Amer. Journ. Sci. (Sill.) [4] 27, 448.

Tabelle 1.

Einfluß des Austrocknens und der Extraktion mit Salpetersäure.

Angew. Cu g	Vol. bei d. Fällung ccm	Benutztes Flüs- sigkeitsvol. b. d. Extraktion, ccm	Salpeter- säure ccm	Oxal- säure g	Kupfer, gefund. g	Fehler g
A. Kleine Mengen Oxalsäure.						
0.0504	50	50	1	1	0.0497	-0.0007
0.0504	50	50	2	1	0.0492	-0.0012
0.0504	50	50	3	1	0.0487	-0.0017
0.0504	50	50	4	1	0.0479	-0.0025
0.0504	50	50	5	1	0.0469	-0.0035
B. Große Mengen Oxalsäure.						
0.0504	50	50	3	6	0.0495	-0.0009
0.0504	50	50	4	6	0.0495	-0.0009
0.0504	50	50	5	6	0.0491	-0.0013
0.0504	50	50	5	6	0.0495	-0.0009
0.0504	50	50	10	6	0.0486	-0.0018
0.0504	50	50	15	6	0.0486	-0.0018
0.0504	50	50	20	6	0.0487	-0.0017
0.0504	50	50	25	5	0.0491	-0.0013
0.0504	50	50	25	5	0.0491	-0.0013
0.0504	50	50	40	5	0.0494	-0.0010

(Volumen etwa 50 ccm) hinzusetzte; hierauf dampfte man die Flüssigkeit auf dem Wasserbade trocken. Den Rückstand zog man mit den angegebenen Salpetersäuremengen und so viel Wasser aus, daß das gesamte Volumen 50 ccm betrug. Dann kochte man die Flüssigkeit 10 Minuten mit dem Niederschlag und ließ sie abkühlen. Das Oxalat sammelte man auf Asbest im Filtertiegel und wusch es sorgfältig mit kleinen Mengen Wasser aus. Den Tiegel nebst Inhalt brachte man in einen Becher, bedeckte ihn mit 200 ccm heißem Wasser, die 25 ccm verdünnte Schwefelsäure (1:4) enthielten, und titrierte mit einer annähernd $\frac{1}{10}$ -norm. Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalt bis zur Rotfärbung.

Die Versuche des zweiten Teiles der Tabelle sind in ähnlicher Weise ausgeführt worden, doch hatte man die aktive Masse der Oxalsäure durch Zusatz einer größeren Menge Kristalle vor der Extraktion vermehrt. Es ist zu bemerken, daß in Gegenwart geringer Mengen Oxalsäure selbst die kleineren Mengen Salpetersäure beträchtliche Fehler verursachen, die mit der Menge der vorhandenen Salpetersäure zunehmen. Wenn man dagegen Oxalsäure bis fast zur Sättigung der Flüssigkeit zugibt, so sind die Verluste nicht

groß und werden nicht sehr vergrößert, selbst wenn man sehr große Mengen Salpetersäure bei der Extraktion verwendet. Es ergibt sich auch klar, daß ungefähr 1 mg Kupfer in Lösung geht, und daß das Verfahren nur bis auf diesen Betrag genau ist.

Die Trennung des Kupfers von Cadmium als Oxalat.

Man fand, daß das oben beschriebene Verfahren nicht eine vollständige Trennung des Kupfers von Cadmium gestattet, da etwas von diesem Element vom Kupfer eingeschlossen wird und selbst bei Behandlung mit konzentrierten Lösungen heißer Salpetersäure nicht herausgelöst werden kann. Wenn jedoch vor der Fällung Salpetersäure zugesetzt wird, so scheidet sich das Cadmiumoxalat nur beim Eindampfen aus und läßt sich leicht bei Behandlung mit mehr Säure in Lösung bringen.

Zuerst kam folgendes Verfahren zur Trennung von Kupfer und Cadmium zur Anwendung: Zur siedenden konzentrierten Lösung der Nitrate oder Sulfate von Kupfer und Cadmium, die 5 ccm starke Salpetersäure enthielt, wurden 4 g kristallisierte Oxalsäure zugesetzt. Man dampfte die Lösung auf dem Wasserbade trocken und nahm den Rückstand mit kaltem Wasser, das Salpetersäure enthielt, auf, da es nicht erforderlich war, die Säure zu erhitzen, um die Auflösung des Cadmiums zu bewirken. Den Niederschlag brachte man mit Hilfe des Filtrats auf den Filtertiegel und wusch ihn mit kleinen Mengen Wasser aus. Dann stellte man den Tiegel in einen Becher mit 25 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:4) und 200 ccm Wasser, erhitzte zum Sieden und titrierte das gelöste Oxalat mit Permanganat. Es ist notwendig, bei der Fällung einen großen Überschuß Oxalsäure zu benutzen, denn ein Teil davon wird durch die Salpetersäure beim Trockendampfen zerstört. Man sieht aus Tabelle 2, daß bei Anwendung von 10% Salpetersäure zur Extraktion die Fehler, wenngleich alle negativ, doch in den zulässigen Grenzen liegen. Verwendet man dagegen 20% Säure, so geht eine beträchtlich größere Menge Oxalat in Lösung. Dies Verfahren ist im besten Falle nicht besonders genau.

In der vorhergehenden Mitteilung¹ ist gezeigt worden, daß Kupfer sehr vollständig aus den Lösungen seiner Salze gefällt werden kann, wenn das halbe Volumen der Lösung aus Eisessig besteht, und daß unter diesen Umständen beträchtliche Mengen Salpeter-

¹ *Amer. Journ. Sci. (Sill.)* [4] 27 (1909), 448.

Tabelle 2.

Trennung des Kupfers von Cadmium durch Austrocknen und Extraktion.

Cu, angew. g	Cd, angew. g	HNO ₃ , bei der Fällung ccm	Vol. bei der Fällung ccm	Oxalsäure g	B. d. Extrakt. benutzte Flüssigkeit, ccm	B. d. Extrakt. benutzte HNO ₃ ccm	Kupfer, gef. g	Fehler g
0.0514	0.01	5	50	4	50	5	0.0507	-0.0007
0.0514	0.06	5	50	4	50	5	0.0506	-0.0008
0.0051	0.10	5	50	4	50	5	0.0048	-0.0003
0.0504	0.10	5	50	4	50	5	0.0502	-0.0002
0.0514	0.10	5	50	4	50	5	0.0508	-0.0006
0.0514	0.20	5	50	4	50	5	0.0508	-0.0006
0.1542	0.20	5	50	4	50	5	0.1537	-0.0005
0.0516	0.30	5	50	4	50	5	0.0507	-0.0009
0.0504	0.10	5	50	2	50	10	0.0488	-0.0016
0.0504	0.10	5	50	4	50	10	0.0494	-0.0010
0.0514	0.20	5	50	4	50	10	0.0500	-0.0014

säure vorhanden sein können, ohne daß merkliche Fehler auftreten. Bei der Trennung des Kupfers von Cadmium nach diesem Verfahren wird die Fällung durch Oxalsäure in einer Flüssigkeit vorgenommen, die zur Hälfte aus Eisessig besteht und freie Salpetersäure enthält.

Die Oxalsäure fügt man in fester Form zur siedenden Lösung und das entstehende Oxalat läßt man über Nacht stehen. Filtration, Waschen und Titration erfolgen wie bei der vorher beschriebenen Methode.

Es ist zu bemerken, daß in dem ersten Teil von Tabelle 3, wo nur kleine Mengen Oxalsäure zur Fällung Verwendung gefunden haben, die Neigung besteht, daß die Ergebnisse zu niedrig werden, besonders wenn größere Mengen Salpetersäure vorhanden sind. Wenigstens 3.5–4 g Oxalsäure sollten für je 100 ccm Lösung Verwendung finden, während ein größerer Betrag durch Auskristallisieren Störungen verursacht. Es ist dann notwendig, die Kristalle in Wasser zu lösen, wodurch infolge der Löslichkeit ein kleiner Fehler entstehen kann, oder es muß das von CLASSEN¹ empfohlene Gemisch gleicher Teile Wasser, Essigsäure und Alkohol Verwendung finden. Wenn nur sehr wenig Kupfer vorhanden ist, sollte man nicht mehr als 5 ccm Salpetersäure vor der Fällung zufügen.

¹ Zeitschr. analyt. Chem. 18, 175.

Tabelle 3.

Trennung des Kupfers von Cadmium durch Fällung aus einer viel Essigsäure enthaltenen Lösung.

Cu angew. g	Cd angew. g	Vol. bei d. Fällung ccm	Oxal- säure g	Essig- säure ccm	Salpeter- säure ccm	Cu gef. g	Fehler g
0.0051	0.10	50	1	25	5	0.0052	+0.0001
0.0051	0.10	100	2	50	5	0.0045	-0.0006
0.0051	0.10	100	2	50	5	0.0043	-0.0008
0.0253	0.20	100	2	50	10	0.0251	-0.0002
0.0511	0.20	100	2	50	5	0.0512	+0.0001
0.1533	0.20	100	2	50	5	0.1545	+0.0012
0.1533	0.20	100	2	50	10	0.1525	-0.0008
0.0051	0.20	100	4	50	5	0.0049	-0.0002
0.0255	0.20	100	4	50	10	0.0257	+0.0002
0.0510	0.20	100	4	50	10	0.0512	+0.0002
0.1530	0.20	120	3.5	50	10	0.1533	+0.0003
0.0051	0.30	100	4	50	5	0.0053	+0.0002
0.0511	0.30	100	4	50	10	0.0520	+0.0009
0.0511	0.30	200	8	100	10	0.0510	-0.0001
0.1533	0.30	100	4	50	10	0.1556	+0.0023
0.1533	0.30	100	4	50	20	0.1556	+0.0023
0.1629	0.30	200	8	100	10	0.1643	+0.0014
0.1629	0.30	100	4	50	10	0.1636	+0.0007

Bei Mengen, die über 50 mg hinausgehen, sind 10 ccm auf 100 ccm Flüssigkeit anzuwenden. Auf diese Weise kann man eine Trennung von 0.20 g Cadmium erreichen. Mit 0.3 g Cadmium und 50 mg Kupfer kann man noch zufriedenstellende Resultate erhalten, wenn das Volumen bei der Fällung auf 200 ccm vergrößert wird. In Gegenwart von 0.15 g Kupfer wird selbst unter diesen Bedingungen etwas Cadmium mit dem Kupfer niedergerissen. Vermehrung des Volumens der Salpetersäure auf 20 ccm gleicht den Fehler nicht ganz aus, wenn man das Volumen auf 100 ccm hält. Ein anderes Verfahren, das bei dem letzten Versuch der Tabelle angewendet wurde, besteht darin, daß man in wässriger Lösung fällt und erst später die Essigsäure zusetzt, um die letzten Spuren Kupfer auszuscheiden. Dies bedingt eine etwas schärfere Trennung bei größeren Mengen der Metalle.

Die Trennung des Kupfers von Arsen als Oxalat.

Bei dem ersten Versuch zur Trennung des Kupfers von Arsen benutzte man das Verdampfungsverfahren, das auch für Cadmium

Anwendung gefunden hatte. Bei der Fällung setzte man keine Salpetersäure zu, da sich das Arsen erst bei der Verdampfung abscheidet und leicht wieder in Lösung geht. Es wurde auch weniger Salpetersäure bei der Extraktion angewandt. Bei diesen Versuchen von Tabelle 4 war das Arsen in Form von Kaliumarsenat vorhanden, da es sich als viel leichter erwiesen hatte, eine scharfe Trennung vorzunehmen, wenn das Arsen in der höheren Oxydationsstufe vorlag. Selbst dann aber war es bei den größeren Mengen schwierig, das Arsen ganz in Lösung zu bringen.

Tabelle 4.

Trennung des Kupfers von Arsen durch Austrocknung und Extraktion.

Kupfer, angew. g	Arsen, an- gew. als Arsenat, g	Vol. bei der Fällung ccm	Oxalsäure g	B. d. Extrak- tion benutzte Lösung ccm	B. d. Extrak- tion benutzte HNO ₃ ccm	Kupfer, gef. g	Fehler g
0.0051	0.10	50	1	50	2	0.0047	-0.0004
0.0504	0.05	50	1	50	2	0.0499	-0.0005
0.0504	0.05	50	1	50	2	0.0501	-0.0003
0.0504	0.10	50	1	50	2	0.0503	-0.0001
0.0504	0.10	50	1	50	2	0.0497	-0.0007
0.0504	0.20	50	1	50	2	0.0498	-0.0006
0.1533	0.20	50	1	50	2	0.1528	-0.0005

Bei der Fällung aus einer Lösung, die nach dem vorher für Cadmium beschriebenen Verfahren große Mengen Essigsäure enthielt, erzielte man sehr scharfe und zufriedenstellende Trennungen. Die Ergebnisse einiger Versuche sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5.

Trennung des Kupfers von Arsen durch Fällung in einer viel Essigsäure enthaltenden Lösung.

Kupfer, angew. g	Arsen, an- gew. als Arsenat g	Vol. bei der Fällung ccm	Oxalsäure g	Vorhandene Essigsäure ccm	Salpeter- säure ccm	Kupfer, gef. g	Fehler g
0.0051	0.20	100	2	50	0.2	0.0052	+0.0001
0.0051	0.30	100	4	50	0.4	0.0054	+0.0003
0.0511	0.30	100	4	50	0.4	0.0505	-0.0006
0.1530	0.20	100	4	50	10.0	0.1530	±0.0000
0.1533	0.30	100	5	50	10.0	0.1530	-0.0003

Bei größeren Kupfermengen war es notwendig, Salpetersäure vor der Fällung zuzusetzen, um den Niederschlag kristallinisch und brauchbar für die Filtration zu machen.

Die Trennung des Kupfers von Eisen als Oxalat.

Um die vollständige Fällung des Kupfers in Gegenwart von Eisen zu sichern, benutzte man das erste Verfahren — das Eindampfen zur Trockne — genau wie beim Arsen angegeben ist. Bei der Fällung kam Salpetersäure nicht zur Anwendung und der Rückstand wurde mit sehr verdünnter Säure ausgezogen, nachdem man in den meisten Fällen noch außer der bei der Fällung zugefügten Oxalsäure weitere Mengen dieses Stoffes zugesetzt hatte. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Es ist

Tabelle 6.

Trennung des Kupfers von Eisen durch Austrocknung und Extraktion.

Kupfer, angew., g	Eisen, angew., g	Vol. bei der Fällung cem	Oxalsäure bei d. Fällg. g	Verd. bei d. Extraktion cem	HNO ₃ bei d. Extraktion cem	Oxalsäure bei d. Extraktion g	Kupfer, gef. g	Fehler g
0.0504	0.0393	50	1	50	2	2	0.0500	-0.0004
0.0504	0.0393	50	1	50	2	2	0.0501	-0.0003
0.0504	0.0393	50	1	50	2	2	0.0499	-0.0005
0.0504	0.0786	50	1	50	2	2	0.0499	-0.0005
0.0511	0.1000	50	1	50	5	3	0.0506	-0.0005
0.1533	0.1000	50	1	50	5	3	0.1527	-0.0006
0.0051	0.1572	50	2	50	5	2	0.0036	-0.0015
0.0504	0.1572	50	1	50	2	2	0.0497	-0.0007
0.0504	0.1572	50	1	50	2	2	0.0597	-0.0007
0.1542	0.1572	50	4	50	5	4	0.1524	-0.0018
0.0511	0.2000	50	1	50	5	3	0.0475	-0.0036
0.0511	0.2000	50	1	50	5	3	0.0475	-0.0036
0.0511	0.2000	50	3	50	5	3	0.0491	-0.0020
0.0511	0.3404	50	4	50	5	4	0.0482	-0.0029

demnach klar, daß bei Gegenwart einer mäßigen Eisenmenge das Kupfer mit einem ziemlichen Genauigkeitsgrade bestimmt werden kann. Aber wenn die Eisenmenge viel über 0.16 g hinausgeht, so findet, wie die Zahlen zeigen, nicht eine Zunahme infolge Einschluß von Eisenoxalat statt, wie man hätte erwarten sollen, sondern ein Kupferverlust durch unvollständige Fällung. Das Filtrat läßt die Gegenwart von Kupfer erkennen. Das Verfahren gibt demnach nur

ein zufriedenstellendes Resultat, wenn nicht mehr als 0.1 g Eisen vorhanden ist.

Die Ergebnisse der Fällung in einer Lösung, die ihr halbes Volumen Eisessig enthielt, sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7.

Trennungen von Kupfer und Eisen durch Fällung in einer viel Essigsäure enthaltenden Lösung.

Kupfer, angew. g	Eisen, angew. g	Vol. bei der Fällung ccm	Oxal- säure g	HNO ₃ ccm	Essig- säure ccm	Kupfer, gef. g	Fehler g
0.0511	0.100	50	2	—	25	0.0524	+0.0013
0.0511	0.100	100	2	—	50	0.0524	+0.0013
0.0510	0.188	100	4	—	50	0.0514	+0.0004
0.0510	0.188	100	4	2	50	0.0511	+0.0001
0.0510	0.188	100	4	5	50	0.0499	−0.0011
0.0511	0.100	100	2	10	50	0.0475	−0.0036
0.0511	0.100	100	4	10	50	0.0489	−0.0022
0.0510	0.188	100	4	10	50	0.0487	−0.0023
0.0510	0.188	110	4	10	50	0.0468	−0.0042

Es scheint, daß bei Fehlen von Salpetersäure die Fehler positiv sind, woraus hervorgeht, daß etwas von dem Eisen mit dem Kupfer niedergerissen wird. Wenn dagegen die Lösung viel freie Salpetersäure enthält, so treten Verluste auf und diese steigen mit der Menge der vorhandenen Salpetersäure. Demnach ist es klar, daß die Lösung bei der Fällung nicht viel von diesen beiden Säuren enthalten darf.

Dagegen scheint es, daß, wenn die Fällung in einer Flüssigkeit vorgenommen wird, die gerade mit Essigsäure angesäuert ist, und wenn ein großer Überschuß dieser Säure nach dem Abkühlen hinzugefügt wird, um die letzten Kupferspuren auszufällen, dann das Oxalat nur wenig Eisen enthält. Das erfolgreichste Verfahren besteht darin, die Lösung mit Kaliumhydroxyd zu versetzen, bis sie schwach alkalisch ist, dann gerade mit Essigsäure anzusäuern, und bei Siedetemperatur mit einem großen Überschuß Oxalsäure zu fällen. Nach dem Abkühlen werden etwa zwei Volumina Essigsäure zugesetzt, worauf man das Oxalat über Nacht absitzen läßt. Filtration und Titration erfolgen in der üblichen Weise. Die Ergebnisse dieses Verfahrens sind in Tabelle 8 mitgeteilt.

Wenn ursprünglich viel freie Säure vorhanden ist, so muß sie

Tabelle 8.

Trennung des Kupfers von Eisen durch Fällung in fast neutraler wässriger Lösung und folgenden Zusatz von Essigsäure.

Kupfer, angew. g	Eisen, angew. g	Vol. bei der Fällung ccm	Oxal- säure g	Essigsäure- zusatz ccm	Kupfer, gef. g	Fehler g
0.0051	0.31	50	6	100	0.0049	-0.0002
0.0051	0.45	50	6	100	0.0046	-0.0005
0.0543	0.15	50	6	100	0.0544	+0.0001
0.0543	0.21	50	6	100	0.0542	-0.0001
0.0543	0.31	50	6	100	0.0546	+0.0003
0.0543	0.45	100	12	200	0.0538	-0.0005
0.1629	0.45	50	6	100	0.1649	+0.0020
0.1629	0.45	100	12	200	0.1629	±0.0000

durch Verdampfen entfernt werden, bevor die Flüssigkeit mit Kaliumhydroxyd neutralisiert wird; und wenn Kaliumoxalat auskristallisiert, was eintreten kann, wenn neben viel Oxalsäure auch viel Kaliumsalz vorhanden ist, so wird es am besten in einem Gemisch von Alkohol, Wasser und Essigsäure zu gleichen Teilen aufgelöst. Bei Gegenwart sehr großer Eisenmengen ist es zweckmäßiger, die Verdünnung bei der Fällung auf 100 ccm zu erhöhen. In allen Fällen ist es notwendig, einen sehr großen Überschuß von Oxalsäure anzuwenden, um völlige Unlöslichkeit des Kupfers sicherzustellen.

PETERS fand, daß bei Gegenwart von Kaliumnitrat in der wässrigen Lösung eines Kupfersalzes nicht alles Kupfer durch Oxalsäure ausgefällt wurde. Demnach war es wünschenswert festzustellen, ob Kupferoxalat vollständig unlöslich ist in Gegenwart der gewöhnlich vorkommenden Salze, wenn die Hälfte der Lösung aus Essigsäure besteht. Die Ergebnisse der Versuche in Tabelle 9 zeigen deutlich, daß die Abscheidung des Oxalats vollständig ist, selbst bei Anwendung sehr geringer Mengen Oxalsäure. Die Kaliumsalze wurden den Natriumsalzen vorgezogen, weil Kaliumoxalat viel löslicher in Wasser ist, und demnach bei einer Analyse weniger leicht auskristallisiert. Ammoniumsalze sollen nicht vorhanden sein, da ein lösliches Doppeloxalat gebildet wird, das in Gegenwart großer Mengen freier Essigsäure beständig ist.

Bei den Versuchen, deren Einzelheiten im letzten Teil der Tabelle zusammengestellt sind, wurde konzentrierte Salzsäure mit

Tabelle 9.

Einfluß von Salzen auf die Fällung des Kupferoxalats in Gegenwart von Essigsäure.

Kupfer, angew. g	Salz- zusatz g	Vol. bei der Fällung ccm	Oxal- säure g	Essig- säure ccm	Kupfer, gef. g	Fehler g
Zusatz von KNO_3						
0.0501	1.0	100	1	50	0.0504	+0.0003
0.0501	3.0	100	1	50	0.0504	+0.0003
Zusatz von K_2SO_4						
0.0501	1.0	100	1	50	0.0500	-0.0001
Zusatz von KCl						
0.0050	2.0	100	1	50	0.0045	-0.0005
0.0250	2.0	100	1	50	0.0246	-0.0004
0.0501	1.0	100	1	50	0.0501	± 0.0000
0.0501	3.0	100	1	50	0.0501	± 0.0000
HCl ccm HCl neutralisiert mit KOH						
0.0511	1	100	1	50	0.0513	+0.0002
0.0511	2	100	1	50	0.0510	-0.0001
0.0511	3	100	1	50	0.0511	± 0.0000
0.0511	5	100	1	50	0.0501	-0.0010
0.0511	3	100	1	50	0.0511	± 0.0000
0.1002	5	150	1	100	0.1001	-0.0001

Kaliumhydroxyd neutralisiert und vor der Fällung Essigsäure zugesetzt.

Die Bestimmung von Kupfer neben Blei.

Bleioxalat, das an sich in Salpetersäure ziemlich löslich ist, zeigt Neigung, bei der Fällung in Oxalaten eingeschlossen zu bleiben, die in dieser Säure unlöslich sind. Aus diesem Grunde erwies es sich als unmöglich, Kupfer als Oxalat von Blei zu trennen, selbst in stark salpetersaurer Lösung. In einer früheren Arbeit¹ ist mitgeteilt worden, daß Kupferoxalat unlöslich ist in einer 10%igen Lösung von Schwefelsäure, die ihr halbes Volumen Essigsäure und einen großen Überschuß Oxalsäure enthält. Die demnach vorgeschlagene Methode besteht darin, daß man zu einer Lösung, die Blei und Kupfer als Nitrate enthält, ein gleiches Volumen Essigsäure und dann 3—5 ccm Schwefelsäure setzt. Unter diesen Verhältnissen wird das Blei völlig als Sulfat gefällt und kann ab-

¹ Amer. Journ. Sci. (Sill). [4] 27 (1909), 448.

filtriert und als solches gewogen werden. Das Filtrat wird dann etwas eingedampft, mit etwas mehr Essigsäure versetzt, und das Kupfer in der üblichen Weise als Oxalat gefällt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10.
Trennung von Kupfer und Blei; Bestimmung beider.

Kupfer, angew. g	Blei, angew. g	Schwefel- säure ccm	Essigsäure ccm	Vol. bei der Fällung ccm	Oxalsäure g	Kupfer, gef. g	Fehler im Cu g	Blei, gef. g	Fehler im Pb g
0.0511	0.0500	3	50	110	2	0.0513	+0.0002	0.0499	-0.0001
0.0511	0.1000	5	50	100	2	0.0508	-0.0003	0.0996	-0.0004
0.0511	0.1000	5	50	100	2	0.0508	-0.0003	0.0997	-0.0003

Da das Bleisulfat die Permanganattitration nicht stört, so ist es möglich, wie die Tabelle 11 zeigt, das Kupfer durch Fällung und Titration zu bestimmen, ohne erst das Bleisulfat abzufiltrieren. In diesem Falle fällt man das Sulfat wie vorher, erhitzt die Lösung zum Sieden und setzt dann Oxalsäure zu. Sulfat und Oxalat filtriert man zusammen ab, erhitzt zum Sieden mit verdünnter Schwefelsäure und titriert das Oxalat mit Permanganat.

Tabelle 11.
Bestimmung von Kupfer neben Blei; Blei wurde nicht bestimmt.

Kupfer, angew. g	Blei, angew. g	Schwefel- säure ccm	Essig- säure ccm	Verdün- nung ccm	Oxal- säure g	Kupfer, gef. g	Fehler g
0.0511	0.10	5	50	100	2	0.0508	-0.0003
0.1533	0.20	5	50	100	2	0.1527	-0.0006
0.1533	0.20	5	50	100	2	0.1530	-0.0003
0.0511	0.25	5	50	100	2	0.0511	±0.0000
0.1086	0.25	5	50	100	4	0.1081	-0.0005
0.0051	0.30	5	50	100	4	0.0052	+0.0001
0.0511	0.30	5	50	100	4	0.0508	-0.0003
0.0543	0.30	10	50	100	4	0.0537	-0.0006
0.1022	0.30	10	50	100	2	0.1018	-0.0004
0.0511	0.40	3	50	100	2	0.0509	-0.0002

Zusammenfassung.

In dieser Arbeit ist gezeigt worden, daß Kupfer in Gegenwart von Cadmium bestimmt werden kann durch Fällung als Oxalat in

salpetersaurer Lösung und darauf folgende Verdampfung zur Trockne, Ausziehen des Rückstandes mit Salpetersäure, Filtration des Oxalats und Titration mit Permanganat. Eine noch genauere Bestimmung erhält man durch Fällung des Oxalats in Gegenwart eines großen Überschusses an freier Essigsäure und kleiner Mengen freier Salpetersäure.

Kupfer kann von Arsen in der höheren Oxydationsstufe nach demselben Verfahren getrennt werden, die in Gegenwart von Cadmium anwendbar sind.

Kupfer kann von kleinen Mengen Eisen durch Austrocknen des Oxalats in Gegenwart von Salpetersäure und Ausziehen des Rückstandes mit verdünnter Salpetersäure getrennt werden. Ein besseres und allgemeiner anwendbares Verfahren besteht darin, daß man das Kupfer durch Zusatz von Oxalsäure zur wässrigen Lösung der Kupfer- und Eisensalze fällt und dann zwei Volumina Essigsäure hinzufügt, um die kleinen in Lösung verbliebenen Kupfermengen abzuscheiden.

Kupfer neben Blei kann bestimmt werden, indem man zuerst das letztere mit Schwefelsäure in einer Lösung, die große Mengen freier Essigsäure enthält, fällt, und dann das Kupfer mit Oxalsäure (entweder vor oder nach der Filtration) niederschlägt und durch Titration in der üblichen Weise bestimmt.

New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juni 1912.

Die Bestimmung von Blei, Nickel und Zink durch Fällung als Oxalate und deren Titration mit Kaliumpermanganat.

Von

H. L. WARD.¹

Bestimmung von Blei.

Bei seinen Untersuchungen über die Anwendung von Oxalaten in der Analyse fällte REIS² Blei als Oxalat durch Zusatz von Ammoniumoxalat zu einer neutralen Lösung des Bleisalzes und Zersetzung des entstehenden löslichen Doppeloxalats mit einem großen Überschuß von Essigsäure. Das unlösliche Bleioxalat filtrierte er ab, verglühte es und brachte das Blei als Oxyd zur Wägung. Man konnte annehmen, daß das unter diesen Verhältnissen gefällte Bleioxalat eine derartige Zusammensetzung besäße, daß die Titration mit Permanganat eine genaue Bestimmung der vorhandenen Bleimenge lieferte.

Bei den in Tabelle 1 zusammengestellten Versuchen fällte man das Oxalat durch Zusatz von festem Ammoniumoxalat zur siedenden Bleinitratlösung, die bestimmte Mengen Essigsäure enthielt. Den Niederschlag sammelte man auf Asbest im Filtertiegel und wusch ihn mit kleinen Mengen Wasser. Dann wurde die Oxalsäure mit warmer verdünnter Schwefelsäure freigemacht und mit Kaliumpermanganat titriert.

Man sieht aus dem ersten Teil der Tabelle, wo die Essigsäuremengen $\frac{1}{4}$ der Lösung nicht überstiegen, daß die Fällung unvollständig ist. Wenn jedoch die Hälfte des Volumens der Flüssigkeit aus Eisessig besteht, dann sind die Ergebnisse genau.

Eine Anzahl von Chemikern³ haben als Fällungsmittel für Blei Oxalsäure verwendet. Die Bestimmungen von Tabelle 2 wurden ausgeführt durch Zusatz kristallisierter Oxalsäure zu einer siedenden

¹ Aus dem Amer. Journ. Sci. (Sill.) ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 502.

³ BÖTTGER u. POLLATZ, Chem. Abstr. 2, 645. — MOHR-CLASSEN, Lehrb. d. chem.-analyt. Titrimethode, S. 228. — Low, Journ. Amer. Chem. Soc. 30, 587

Tabelle 1.

Bestimmung von Blei durch Fällung mit Ammoniumoxalat in Gegenwart von starker Essigsäure.

Blei, angew. als Nitrat g	Vol. bei der Fällung ccm	Vorhandene Essigsäure ccm	Ammon- oxalat g	Blei, gef. g	Fehler g
0.0050	100	25	3	0.0016	-0.0036
0.0250	100	25	3	0.0246	-0.0004
0.0500	100	5	3	0.0454	-0.0046
0.0500	100	10	3	0.0480	-0.0020
0.0500	100	25	3	0.0496	-0.0004
0.0500	200	50	7	0.0477	-0.0023
0.0050	100	50	4	0.0048	-0.0002
0.0050	100	50	4	0.0045	-0.0005
0.0250	100	50	4	0.0256	+0.0006
0.0250	100	50	4	0.0250	±0.0000
0.0500	100	50	4	0.0505	+0.0005
0.1000	200	100	8	0.1002	+0.0002

Tabelle 2.

Bestimmung von Blei als Oxalat durch Fällung mit Oxalsäure in Gegenwart starker Essigsäure.

Blei, angew. als Nitrat g	Vol. bei der Fällung ccm	Essig- säure ccm	Oxal- säure g	Salz- zusatz g	Blei, gef. g	Fehler g
0.0500	50	—	2	—	0.0491	-0.0009
0.0500	100	—	4	—	0.0488	-0.0012
0.1000	50	—	2	—	0.0994	-0.0006
0.1000	100	—	4	—	0.0990	-0.0010
0.0050	50	25	1	—	0.0050	+0.0000
0.0250	50	25	1	—	0.0256	+0.0006
0.1000	100	50	2	—	0.1002	+0.0002

In Gegenwart von Kaliumacetat.

0.1000	50	—	2	0.2	0.0962	-0.0038
0.1000	100	—	4	0.2	0.0988	-0.0012
0.1000	100	50	2	0.2	0.0997	-0.0003
0.1000	100	50	2	0.2	0.1000	±0.0000

In Gegenwart von Ammoniumacetat.

0.0050	50	25	1	3.0	0.0040	-0.0010
0.0250	100	50	2	5.0	0.0227	-0.0023
0.1000	100	50	2	2.0	0.1000	±0.0000

den Lösung von Bleinitrat, Filtration, Waschen und Titration mit Permanganat wie vorher. Wenn keine Essigsäure vorhanden ist, so verläuft die Fällung nicht ganz vollständig, aber die Fehler sind viel kleiner als bei Anwendung von Ammoniumoxalat als Fällungsmittel, wie man aus einem Vergleich mit Tabelle 1 erkennt. Zusatz von Essigsäure in gleichem Volumen zur Lösung sichert vollständige Fällung, sogar in Gegenwart beträchtlicher Mengen von Ammonium- oder Kaliumsalzen, vorausgesetzt, daß die vorhandene Menge Bleisalz nicht zu gering ist.

Bestimmung von Nickel.

CLASSEN¹ hat gezeigt, daß Nickel vollständig gefällt werden kann durch Behandlung des löslichen Nickel-Kaliumoxalats mit einer großen Menge Essigsäure. Das unter diesen Umständen gebildete Oxalat kann zu Oxyd verglüht und als solches gewogen werden. Es schien wünschenswert zu bestimmen, ob dies Oxalat eine derartig konstante Zusammensetzung hätte, daß man das Nickel durch Titration der Oxalsäure mit Kaliumpermanganat bestimmen könnte. Zuerst schlug man den von CLASSEN angegebenen Weg ein. Zu einer Lösung mit einer bekannten Menge Nickelsulfat setzte man einen beträchtlichen Überschuß von Kaliumoxalat und erhitzte die Flüssigkeit zum Sieden, worauf das zuerst gebildete Oxalat als Nickel-Kaliumoxalat in Lösung ging. Dann setzte man 2 Volumina Essigsäure hinzu, um das Nickeloxalat zu fällen. Es erwies sich als notwendig, wenn man einen filtrierbaren Niederschlag erhalten wollte, die Essigsäure heiß zu machen, und langsam, unter fortwährendem Rühren in die siedende Lösung des Doppelsalzes einlaufen zu lassen. Hierbei bildete sich ein flockiger Niederschlag, der in ein feines Pulver überging, wenn er einige Zeit bei 60—70° stand. Durch Filtration und Titration mit Permanganat fand man, daß das unter diesen Verhältnissen erhaltene Oxalat Neigung zeigt, etwas von dem Fällungsmittel einzuschließen, wodurch zu hohe Resultate bei der Titration erhalten wurden. Auch beim Glühen erhielt man große positive Fehler; wenn man jedoch das Oxyd auswusch, um das gebildete Kaliumkarbonat zu entfernen, so konnte man eine sehr gute Bestimmung des vorhandenen Nickels ausführen.

Es schien möglich, daß die Benutzung von Oxalsäure als Fällungsmittel diesen durch Inklusion bedingten Fehler ausschalten könnte.

¹ *Zeitschr. analyt. Chem.* 16, 470.

Aber man fand, daß bei Zusatz von Oxalsäure zur siedenden Lösung eines Nickelsalzes, die das gleiche Volumen Essigsäure enthielt, das Oxalat sich schnell in außerordentlich fein verteiltem Zustand abschied. Der erste Versuch von Tabelle 3 wurde in dieser Weise ausgeführt, aber in den meisten Fällen erwies sich die Filtration als unmöglich. Wenn jedoch die Fällung in wässriger Lösung erfolgte und später Essigsäure zugesetzt wurde, um die letzten Spuren Nickel unlöslich zu machen, so fiel das Oxalat langsamer und in einer für die Filtration geeigneten Form aus.

Das zur Analyse dienende Nickel löste man in Wasser, und den Gehalt dieser Lösung bestimmte man durch Fällung als Nickelhydroxyd und Verglühen zu Oxyd, sowie durch Abscheidung als Metall an der rotierenden Kathode. Zu einem bestimmten Teil dieser Lösung, die auf das erforderliche Volumen verdünnt und zum Sieden erhitzt war, fügte man einen Überschuß kristallisierter Oxalsäure zu. Nach dem Abkühlen ließ man Essigsäure einfließen, und den Niederschlag ließ man über Nacht absitzen. Die kleineren Nickelmengen fielen nicht aus der wässrigen Lösung heraus, und selbst nach Zusatz von Essigsäure war es notwendig zu erhitzen, um die Fällung einzuleiten. Das Nickeloxalat filtrierte man über Asbest in einem Filtertiegel ab und wusch es mit kleinen Mengen Wasser. Den Tiegel brachte man in einen Becher mit 25 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:4) und ließ die Auslösung des Oxalats in der Hitze erfolgen. Dann verdünnte man die Lösung auf etwa 200 ccm und setzte solange Kobaltsulfat zu, bis eine schwach rötliche Färbung auftrat. Dies von GIBBS vorgeschlagene Verfahren war notwendig, um einen scharfen Endpunkt zu erhalten, da die

Tabelle 3.

Bestimmung von Nickel durch Fällung mit Oxalsäure und Behandlung mit Essigsäure.

Nickel, angew. als Sulfat g	Vol. d. Lösg. bei d. Fällung ccm	Oxal- säure g	Essigsäure- zusatz ccm	Nickel, gef. g	Fehler g
0.0503	100	2	50	0.0502	-0.0001
0.0050	100	2	100	0.0054	+0.0004
0.0251	100	2	100	0.0258	+0.0007
0.0503	50	2	100	0.0514	+0.0011
0.0503	100	2	100	0.0502	-0.0001
0.1257	100	2	100	0.1271	+0.0014

grüne Farbe des Nickels das komplementäre Rot des Permanganats verdeckte. Der Becher wurde dann zum Sieden erhitzt und die Titration in der üblichen Weise ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die positiven Fehler können zwei Ursachen zugeschrieben werden: Einschluß des Fällungsmittels und Unsicherheit des Endpunktes bei der Titration gefärbter Lösungen.

Bestimmung von Zink als Oxalat.

Es erwies sich als möglich, das Zink volumetrisch als Oxalat nach demselben Verfahren zu bestimmen, das soeben für Nickel beschrieben ist. Da in diesem Fall in der Lösung während der Titration keine gefärbten Salze vorhanden sind, so erhielt man einen besseren Endpunkt und die Ergebnisse sind viel genauer, wie man aus Tabelle 4 sieht.

Tabelle 4.

Bestimmung von Zink durch Fällung mit Oxalsäure und Behandlung mit Essigsäure.

Zink, angew. als Acetat g	Vol. bei der Fällung ccm	Oxal- säure g	Essigsäure ccm	Zink, gef. g	Fehler g
0.0055	100	2	100	0.0056	+0.0001
0.0274	100	2	100	0.0276	+0.0002
0.0548	50	2	50	0.0553	+0.0005
0.0548	100	2	100	0.0550	+0.0002
0.1370	100	2	100	0.1372	+0.0002

Das nach dem Verfahren von CLASSEN erhaltene Zink war mit viel Kaliumoxalat verunreinigt und konnte deswegen nicht zur Bestimmung der vorhandenen Zinkmenge benutzt werden. Als man den Niederschlag verglühte und das Oxyd auswusch, erkannte man, daß alles Zink gefällt war.

Zusammenfassung.

Es sind Versuche beschrieben worden, welche zeigen, daß Blei bestimmt werden kann durch Fällung mit Ammoniumoxalat oder Oxalsäure in Gegenwart großer Mengen Essigsäure und Titration des gebildeten Oxalats mit Permanganat.

Nickel wurde bestimmt durch Fällung mit Oxalsäure in wässriger Lösung, Zusatz von Essigsäure zur Abscheidung des in Lösung verbleibenden Nickels und Titration mit Permanganat. Bei diesem Verfahren können Fehler auftreten durch Inklusion des Fällungsmittels oder einen mangelhaften Endpunkt.

Zink kann sehr genau nach der beim Nickel angewendeten Methode bestimmt werden.

New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juni 1912.

Ebullioskopie des Jods.

Von

ERNST BECKMANN.

(4. Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie).¹

Mit 1 Figur im Text.

Nachdem vor kurzem eine Anzahl kryoskopischer Versuche in Jod, Smp. 114° , mitgeteilt worden ist, mögen dieselben im folgenden durch ebullioskopische Bestimmungen ergänzt werden.

Siedendes Jod mit einer Temperatur von 184° kann nicht nur ein größeres Lösungsvermögen besitzen, sondern auch für die Sicherstellung der kryoskopisch erhaltenen Werte von Wichtigkeit sein.

Bisher sind solche Bestimmungen wohl deshalb nicht ausgeführt worden, weil man experimentelle Schwierigkeiten durch die Neigung des Jods zum Aufsublimieren befürchtete; indessen läßt sich den hierdurch möglichen Fehlern durch zeitweises Herunterschmelzen des Sublimats leicht begegnen.

Zu den Bestimmungen diene ein Glasapparat mit Siedemantel (Fig. 1). In dem Mantel *B*, welcher auf einem Drahtnetz stand, wurde Anilin mit einem Ringbrenner erhitzt. Das Siederohr *A* setzte sich durch das Drahtnetz nach unten um 1—2 cm fort, war an der Heizfläche mit Asbestpapier geschützt und wurde mit besonderem Brenner geheizt.

Um eine konstante Temperatur des siedenden Jods zu erzielen, eignen sich vortrefflich 3—4 mm starke Silberperlen als Füllmaterial. Davon kamen zunächst 30—40 Stück zur Anwendung. Dieselben bieten aber den Nachteil, daß Jod sie alsbald mit Silberjodid inkrustiert und miteinander so stark verkittet, daß dadurch das spätere Reinigen des Apparates sehr erschwert wird.

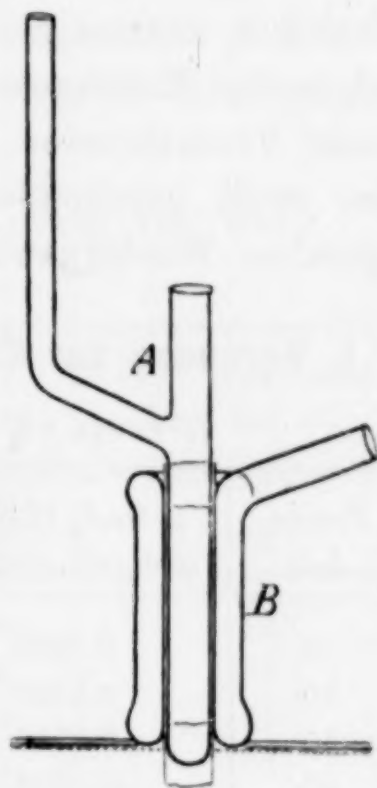


Fig. 1.

Apparat für ebullioskopische Bestimmung in Jod.
(Schemat. Zeichn.)

¹ Nach gemeinsam mit RUDOLF HANSLIAN in Leipzig ausgeführten Versuchen.

Besondere Versuche haben gezeigt, daß auch Platinperlen von siedendem Jod nur wenig angegriffen werden. 48.35 g Platin konnten nach 4stündigem Sieden in Jod mit einem Verlust von nur 0.3 mg zurückerhalten werden. Aber für die Temperatureinstellung waren sie weniger günstig. Mit gutem Erfolge sind deshalb 3—4 mm dicke Silberperlen zusammen mit 40—50 Platinperlen von 2—3 mm Durchmesser verwendet worden.

Nach Anheizen des Anilins im Siedemantel, unter Zusatz einiger Tonscherben als Siederleichterer, wurde das inzwischen geschmolzene Jod mit einer allmählich verstärkten Bunsenflamme zum Sieden gebracht. Das Thermometer stellte sich meist konstant ein, wenn der gewöhnliche Bunsenbrenner noch nicht völlig aufgedreht war. Die einzelne Siedepunktsbestimmung dauerte gewöhnlich 5 Minuten. Nachdem etwa 4 Minuten konstante Einstellung beobachtet war, erfolgte das Eintragen der nächsten Substanzmenge. Nach Beendigung einer Versuchsreihe und Entfernung des Thermometers gießt man das noch geschmolzene Jod mitsamt den Siederleichterern zur späteren Wiedergewinnung in konzentrierte Kalilauge.

I. Versuche zur Ermittlung der ebullioskopischen Konstanten.

1. Gelöst Zinntetrajodid. $M. = \text{SnJ}_4 = 626.6$.

Freies Jod	g SnJ_4 (Einzel- mengen addiert)	SnJ_4 in 100 g Jod	Er- höhung	Gef. Konstante ber. mit (SnJ_4)
50	0.1252	0.250	0.043	107.6
50	0.2346	0.469	0.081	108.2
50	0.3720	0.744	0.130	109.5
50	0.4703	0.941	0.165	109.9
50	0.6495	1.30	0.220	106.1

Mittelwert der gefundenen Konstante = 108

2. Gelöst metall. Zinn.

Lösungsmittel berechnet unter Annahme der Bildung von SnJ_4 .

$M. = \text{Sn} = 119$.

Freies Jod in g	g Sn (Einzel- mengen addiert)	Sn in 100 g Jod	Er- höhung	Gef. Konstante ber. mit Sn_1
49.41	0.1379	0.279	0.234	99.8
48.71	0.3017	0.620	0.526	101
48.33	0.3905	0.808	0.691	101.8
47.74	0.5282	1.11	0.958	102.7
47.22	0.6509	1.38	1.215	104.8

Mittelwert der gefundenen Konstante = 102

3. Gelöst metall. Antimon.

Lösungsmittel ber. unter Annahme der Bildung von SbJ_5 .

$$M. = \text{Sb} = 120.2.$$

Freies Jod in g	g Sb (Einzel-mengen addiert)	Sb in 100 g Jod	Er-höhung	Gef. Konstante ber. mit Sb_1
49.62	0.0720	0.145	0.129	107
49.17	0.1578	0.321	0.269	101
48.76	0.2348	0.482	0.416	104
48.43	0.2973	0.614	0.525	103

Mittelwert der gefundenen Konstante = 104

4. Gelöst metall. Wismut.

Früher waren kryoskopische Bestimmungen mit Wismut an dessen Schwerlöslichkeit gescheitert. Auch in siedendem Jod löste sich das Metall in Pulverform erst innerhalb etwa 30 Minuten und die Maximalerhöhung betrug etwa 0.3° .

Lösungsmittel ber. unter Annahme der Bildung von BiJ_3 .

$$M. = \text{Bi} = 208.$$

Freies Jod in g	g Bi (Einzel-menge addiert)	Bi in 100 g Jod	Er-höhung	Gef. Konstante ber. mit Bi_1
44.67	0.200	0.448	0.226	105
45.40	0.280	0.617	0.303	102
50.87	0.0700	0.137	0.073	111
51.39	0.1500	0.292	0.153	109
52.01	0.2100	0.404	0.223	115
52.61	0.2700	0.513	0.249	101

Mittelwert der gefundenen Konstante = 107

Die in den beiden vorstehenden Versuchsserien trotz Vermehrung des Metalls zunehmende Menge freien Jods erklärt sich dadurch, daß es dem Wismutpulver behufs Herstellung von Tabletten zugesetzt war, welche sich dem Lösungsmittel zuaddierten.

Aus den vorstehenden Versuchen ergibt sich als mittlere ebullioskopische Konstante $K = 105$.

Da bei Zinn, Antimon und Arsen kryoskopisch Moleküle mit einem Atom Metall erhalten wurden, ist für die untereinander übereinstimmenden ebullioskopischen Konstanten, welche mit SnJ_4 , Sn, Sb, Bi ermittelt sind, anzunehmen, daß sie sich ebenfalls auf Moleküle mit einem Atom Metall beziehen.

5. Theoretische Ableitung der ebullioskopischen Konstanten.

A. Berechnet nach der ebullioskopischen Formel¹ von Beckmann-Arrhenius:

$K = 0.02 T^2/w$, worin w die g -Verdampfungswärme bedeutet. Nach DEWAR² beträgt die molekulare g -Verdampfungswärme $M \cdot w = 10653$ cal., mithin $w = 10653/254 = 41.95$ cal. Damit berechnet sich $K = 99.7$.

B. Berechnet aus der Dampfspannungskurve.³

Aus der von RAMSAY und YOUNG⁴ bestimmten Dampfspannungskurve ergibt sich bei 185.3° und 760 mm $dp/dt = 18.7$. Daraus berechnet sich nach der an anderer Stelle noch näher zu begründenden

Formel $K = \frac{M \cdot p}{100 \cdot dp/dt}$ die Konstante = 103.

C. Berechnet nach Trouton.⁵

$$K = 0.00096. \quad T. M. = 111.1.$$

Der praktisch gefundene Wert $K = 105$ liegt also in der Mitte der theoretisch ermittelten.

II. Bestimmung der Molekularwerte von Aluminium und Eisen.

1. Gelöst metall. Aluminium.

Lösungsmittel ber. unter Annahme der Bildung von Al_2J_6 .

$$K = 105. \quad M. = Al_2 = 54.2.$$

Freies Jod in g	g Al (Einzel- mengen addiert)	Al in 100 g Jod	Er- höhung	Gef. Konst. ber. Al_2	Gef. Mol.-Gew.
48.8	0.0872	0.179	0.372	112.6	50.5
47.5	0.1779	0.375	0.685	99.0	57.5
46.4	0.2579	0.556	0.983	95.8	59.4
45.0	0.3567	0.793	1.330	90.9	62.6

Mittelwert der gefundenen Konstante = 99.6

Mittelwert des gefundenen Mol.-Gew. für $Al_2 = 57.5$

¹ E. BECKMANN, *Zeitschr. phys. Chem.* 3 (1889), 604 u. 6 (1890), 437. Die Formel ist ein Analogon der kryoskopischen Formel VAN'T HOFFS $K = 0.02 T^2/w$, worin $w = g$ Schmelzwärme ist.

² *Chem. Centrbl.* 1899 I, 244; *Chem. News* 78 (1898), 325; *Proceed. Chem. Soc.* 1898/99, 241.

³ Vgl. W. NERNST und M. ROLOFF, *Zeitschr. phys. Chem.* 11 (1893), 24. — E. BECKMANN, *Zeitschr. phys. Chem.* 18 (1895), 474 und 57 (1906), 130.

⁴ *Journ. Chem. Soc.* 49 (1896), 453.

⁵ E. BECKMANN, *Zeitschr. phys. Chem.* 18 (1895), 474.

Nach vorstehenden Zahlen löst sich Aluminium ebenso wie in erstarrendem Jod, 114° , so auch in siedendem Jod, 184° , zu Molekülen Al_2J_6 .

2. Gelöst Eisen.

Während kryoskopische Bestimmungen bei Eisen an dessen geringer Löslichkeit scheiterten, wie auch bei TIMMERMANs,¹ gelang es bei Anwendung von reinstem KAHLBAUMSchen Eisenpulver (Oxyd-gehalt 0.5%) einige Bestimmungen auszuführen. Die Reaktion erfolgte langsam und ohne äußere Erscheinungen. Nach jedem Einwurf wurde 20–25 Minuten gewartet.

Lösungsmittel ber. unter Annahme der Bildung von Fe_2J_6 .

$$K = 105. \quad M. = \text{Fe}_2 = 111.76.$$

Freies Jod in g	g Fe (Einzel-mengen addiert)	Fe in 100 g Jod	Erhöhung	Gef. Konst. ber. Fe_2	Gef. Mol.-Gew.
49.7	0.0420	0.0847	0.079	104.1	112.5
49.5	0.0768	0.155	0.147	105.9	111
49.3	0.1097	0.223	0.211	105.7	111
48.95	0.1534	0.311	0.296	106.3	110

Mittelwert der gefundenen Konstante = 105.5

Mittelwert des gefundenen Mol.-Gew. für $\text{Fe}_2 = 111.1$

Zum ersten Male wird hierdurch in Lösungen das von DEVILLE und TROOST² durch Dampfdichtebestimmungen bei Eisenchlorid gefundene Doppelmolekül Fe_2Cl_6 bestätigt. Alle bisherigen Bestimmungen in Lösung hatten Moleküle mit einem Atom Eisen ergeben.³

Die ermittelten ebullioskopischen Werte mögen in folgender Tabelle zusammengestellt werden.

Zur Bestimmung angewandte Substanz	Erhaltene Konstante in siedendem Jod
Zinntetrajodid SnJ_4	108
Metallisches Zinn	102
Metallisches Antimon	104
Metallisches Wismut	107

Mittelwert der gefundenen Konstante = 105

Die mit der Konstante 105 ermittelten Molekulargewichte des Aluminium- und Ferrijodids entsprechen den Formeln Al_2J_6 und Fe_2J_6 .

¹ Journ. chim. phys. 4 (1905), 172.

² Compt. rend. 45 (1857), 821.

³ Vgl. E. BECKMANN, Zeitschr. phys. Chem. 46 (1903), 857.

III. Alkalimetall-Jodide in Jod.

Die abnorm hohen Molekulargewichte, welche bei kryoskopischen Versuchen die Jodide der Alkalimetalle geliefert haben (vgl. frühere Mitteilung), ließen eine ebullioskopische Kontrolle wünschenswert erscheinen, weil hier die Bildung fester Lösungen ausgeschlossen war.

1. Gelöst Kaliumjodid. $K = 105$. $M. = KJ = 166$.

Freies Jod in g	g KJ (Einzel-mengen addiert)	KJ in 100 g Jod	Erhöhung	Gef. Konst. ber. (KJ)	Gef. Mol.-Gew.
50	0.1060	0.212	0.105	82.2	212
50	0.1863	0.372	0.190	84.8	206
50	0.2909	0.580	0.285	81.6	214
50	0.3707	0.741	0.362	81.1	215
50	0.4663	0.933	0.447	79.5	219
50	0.5555	1.11	0.525	78.5	222

Mittelwert der gefundenen Konstante = 81

Mittelwert des gefundenen Mol.-Gew. für KJ = 215

Das gefundene Molekulargewicht ändert sich nicht stark mit der Konzentration und ist im Mittel = 1.3 KJ.

2. Gelöst Rubidiumjodid. $K = 105$. $M. = RbJ = 212.5$.

Freies Jod in g	g RbJ (Einzel-mengen addiert)	RbJ in 100 g Jod	Erhöhung	Gef. Konst. ber. (RbJ)	Gef. Mol.-Gew.
50	0.1836	0.367	0.159	92	244
50	0.3614	0.723	0.284	83.5	267
50	0.4594	0.919	0.343	79.3	281
50	0.6098	1.22	0.435	75.8	294
50	0.7745	1.55	0.536	73.5	304
50	0.9017	1.80	0.616	72.7	307

Hier findet ein Ansteigen des Molekularwertes mit zunehmender Konzentration von 1.14—1.44 RbJ statt.

3. Gelöst Cäsiumjodid. $K = 105$. $M. = CsJ = 259.9$.

Freies Jod in g	g CsJ (Einzel-mengen addiert)	CsJ in 100 g Jod	Erhöhung	Gef. Konst. ber. (CsJ)	Gef. Mol.-Gew.
50	0.1340	0.268	0.112	109	251
50	0.2280	0.456	0.181	103	265
50	0.3270	0.654	0.240	97.6	286
50	0.5089	1.018	0.350	89.4	305
50	0.7452	1.490	0.469	81.8	334

Das Molekulargewicht steigt von ziemlich dem normalen Wert bis auf 1.29 CsJ mit der Konzentration an.

Natriumjodid und Lithiumjodid gaben wegen geringer Löslichkeit keine genügend sicheren Resultate.

Eine Zusammenstellung der erhaltenen ebullioskopischen Werte mit den kürzlich in dieser Zeitschrift von mir mitgeteilten kryoskopischen findetsich in folgender Tabelle:

Molekularwert:

	kryoskopisch	ebullioskopisch
Kaliumjodid	1.60—1.80	1.24—1.34
Rubidiumjodid	1.43—1.48	1.15—1.44
Cäsiumjodid	1.44—1.46	0.97—1.29
Natriumjodid	—	2.97—5.85
Lithiumjodid	—	3.10—5.07

Aus derselben ist zu ersehen, daß bei KJ, RbJ und CsJ die ebullioskopisch bei 184° erhaltenen Werte den normalen näher kommen als die kryoskopischen bei 114° erhaltenen, daß aber eine Neigung zum Ansteigen über den normalen Wert auch hier vorhanden ist, und zwar besonders bei NaJ und LiJ.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, 19. Juni 1912.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Juni 1912.

Über das ternäre System: Tellurtetrajodid, Jodwasserstoff und Jod, und über die quantitative Bestimmung des Tellurs mittels Hydrazinhydrat.

Von

J. B. MENKE.

§ 1. In Anschluß an eine vorige Abhandlung¹ wird hier noch näheres mitgeteilt über das Verhalten der dort erwähnten Verbindung in bezug auf Jod und Jodwasserstoffsäure in wässriger Lösung.

Es wurde durch die früheren Versuche dargetan, daß man aus binären Schmelzen nur die Verbindung TeJ_4 erhalten kann. Es wäre deshalb interessant zu untersuchen, ob sich die erhaltene Verbindung vielleicht bei niedriger Temperatur und in Lösungen mit mehr Jod verbinden könnte und ob das von BERZELIUS vermutete TeJ_6 auch wirklich bestehe.

§ 2. Zu diesem Zwecke wurden TeJ_4 und J in wechselndem Verhältnis mit Jodwasserstofflösung von konstanter Zusammensetzung gemischt und im Thermostaten bei 25° längere Zeit geschüttelt.

Das TeJ_4 war durch Zusammenschmelzen der beiden Elemente in stöchiometrischem Verhältnis bereitet.

Die gebrauchte Jodwasserstofflösung enthielt 64 Gew.-% HJ; sie war durchaus etwas bräunlich gefärbt.

Abgewogene Mengen des fein gepulverten Jods und der Verbindung wurden mit einer ebenfalls abgewogenen Menge Jodwasserstofflösung in ein Glasrohr eingeschmolzen und dann während längerer Zeit im Thermostaten geschüttelt; es stellte sich dabei heraus, daß das Gleichgewicht stets innerhalb 10 Tagen erreicht war.

Dann ließ man absitzen, die Flüssigkeit wurde abgehoben und analysiert, wobei das gelöste Jod in einer abgewogenen Menge durch Titration mittels $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bestimmt wurde, nachdem die Säure mit NaHCO_3 zum größeren Teil neutralisiert worden war.

In den Gemischen, die viel Tellur und viel Jod enthielten, war es nötig die Flüssigkeitsmenge zu reduzieren und davon einen be-

¹ Z. anorg. Chem. 75 (1912), 241.

stimmten Teil zu titrieren, weil sonst während der Titration, die nach längerer Zeit sich bildenden Tellurschwefelderivaten die Flüssigkeit dunkel färben und dadurch den Endpunkt der Titration verwischen würden.

In verdünnten Lösungen ist diese Einwirkung des $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ auf das sich in Lösung befindliche Tellur erst nach einigen Stunden bemerkbar.

Die totale Jodmenge wurde als Silberjodid bestimmt, nachdem der größte Teil des Tellurs mittels alkalischer Sulfitlösung gefällt und abfiltriert worden war; das Tellur wurde in konzentrierter Lösung mittels Hydrazinhydrat ausgefällt und nach dem Trocknen bei 100° gewogen. Die Zusammensetzung des Bodenkörpers wurde durch schnelle Titration des Rohrinhalts mittels eines Gooch'schen Tiegels und Analyse des über SO_4H_2 getrockneten Rückstandes ermittelt.

§ 3. Die Resultate waren folgende:

Zusammensetzung des ursprünglichen Gemisches			Nach 2—3 Woch. analysiert, enthielt d. Flüssigk.:			
TeJ_4	J	HJ v. 64 %		TeJ_4	J	Bodenkörper
3 g	1.5 g	19.25 g	1	12 %	11.7 %	wenig $\text{TeJ}_4 \cdot \text{HJ} \cdot 8\text{aq}$
2 g	0.5 g	9.61 g	2a	13 „	0.0 „	vieles $\text{TeJ}_4 \cdot \text{HJ} \cdot 8\text{aq}$
2 g	0.5 g	9.61 g	2	13.5 „	8.2 „	vieles $\text{TeJ}_4 \cdot \text{HJ} \cdot 8\text{aq}$
3 g	3 g	8.99 g	3	20 „	21.8 „	wenig $\text{TeJ}_4 \cdot \text{HJ} \cdot 8\text{aq}$
Überschuß TeJ_4	keines	5 ccm	4	9 „	0.19 „	$\text{FeJ}_4 \cdot \text{HJ} \cdot 8\text{aq}$
2 g	9 g	9.10 g	5	10 „	52.4 „	Jod
4 g	10 g	9.27 g	6	15 „	47.7 „	„
3 g	7 g	9.02 g	7	17.5 „	47.9 „	„
keines	Überschuß	5 ccm	8	keines	61.1 „	„

Die Löslichkeit des TeJ_4 in Jodwasserstofflösung war nicht bestimmbar, weil innerhalb 5 Minuten nach dem Hineinbringen des gepulverten TeJ_4 hieraus kristallinisches $\text{TeJ}_4 \cdot \text{HJ} \cdot 8\text{aq}$ gebildet wurde.

Dieser Stoff ist aber wenig löslich in starker Jodwasserstofflösung.

Eine genaue Analyse des $\text{TeJ}_4 \cdot \text{HJ} \cdot 8\text{aq}$ ist sehr schwierig, weil die Verbindung natürlich quantitativ getrennt werden muß von der Mutterlauge und solches durch Abpressen nicht möglich ist.

Man ist also dazu genötigt um schnell und scharf abzusaugen und dann über Schwefelsäure trocknen zu lassen.

Die Verbindung bildet Kristalle von der Form und dem Aussehen des Jods; sie ist sehr hygroskopisch und sehr leicht schmelzbar.

Die Analyse ergab 71.6 % J statt 70 %. Wahrscheinlich ist dies auf einen Verlust von Kristallwasser während des Trocknens zurückzuführen.

Der Bodenkörper aus der vierten Lösung ergab 77 % J und 11 % Te; was also auf einen noch größeren Kristallwasserverlust hinweist. Auch noch anhängende Mutterlauge wäre in Betracht zu ziehen.

Die Löslichkeit des $\text{TeJ}_4\text{HJ}\cdot 8\text{aq}$. nimmt viel schneller zu beim Hinzufügen des Jods als die Steigung der Löslichkeit des Jods beim Hinzufügen des TeJ_4 beträgt.

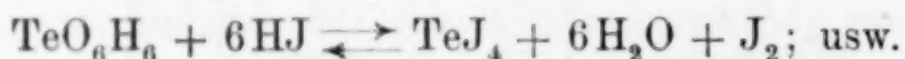
Eine andere Verbindung als $\text{TeJ}_4\cdot\text{HJ}\cdot 8\text{aq}$ läßt sich also in dieser Weise nicht auffinden.

Zusammenfassend kann man deshalb sagen:

Schmilzt man Tellur und Jod zusammen, so wird allein TeJ_4 gebildet. Dieses TeJ_4 kann, wenn mit Jod und Jodwasserstoff zusammengebracht, keine andere Verbindung bilden, die mehr Jod auf 1 Atom Tellur enthielte, wenn nicht gleichzeitig auch Wasserstoff in die Verbindung hineintritt.

Versucht man Tellursäure in konzentriertem Jodwasserstoff zu lösen, so bekommt man bekanntlich eine tiefbraune Flüssigkeit, woraus sich beim Verdampfen TeJ_4 ausscheidet, nachdem zuerst $\text{TeJ}_4\cdot\text{HJ}\cdot 8\text{aq}$ gebildet worden ist.

Diese HJ enthaltende Verbindung ist also auf zwei Wegen zu erhalten, die tatsächlich nicht verschieden sind; denn es findet jedenfalls die Reaktion statt:



Obwohl nicht in direktem Zusammenhange mit obenstehender Untersuchung, wurde bei der Herstellung der Tellursäure untersucht, ob sie vielleicht mit Wasserdampf flüchtig ist.

GUTBIER¹ sagt, daß dem nicht so ist, während KÖTHNER² das Gegenteil behauptet. Um dies zu entscheiden, wurden 0.2838 g Tellursäure in einem Porzellanschiffchen, welches sich in einem Glasrohr befand, während 4½ Stunden in kochender Kochsalzlösung erhitzt; also bei einer Temperatur von etwa 103° C.

Es trat dabei kein Gewichtsverlust ein.

¹ *Ber. phys.-med. Soc. Erlangen* 37 (1905), 279 Anm.

² *Ann.* 319 (1901), 39.

Wurde aber während zwei Stunden Wasserdampf durch die Röhre geleitet, so konnte ein Gewichtsverlust von 0.0268 g festgestellt werden, woraus jedenfalls zu schließen ist, daß die Tellursäure mit Wasserdampf einigermaßen flüchtig ist.

§ 4. Über die Bestimmung des Tellurs:

- a) in Gemischen von Te und J.
- b) in Tellursäurelösungen.

In der vorigen Abhandlung¹ wurde schon mitgeteilt, wie das Jod in Gemischen von Tellur und Jod bestimmt werden kann.

In gleicher Weise wurde auch der Jodgehalt des Tetrajodids bestimmt. Es stellte sich heraus, daß die Methode von GUTBIER und FLURY² nicht anwendbar war bei Gemischen, die eine Zusammensetzung hatten, welche weit von derjenigen der Verbindung TeJ_4 entfernt war.

Der Jodgehalt in TeJ_4 konnte aber wohl in der von ihm angegebenen Weise bestimmt werden; jedenfalls ist der Verlauf dieser Reaktion undeutlich, weil sich TeJ_4 mit Wasser nach der Gleichung:



umsetzt. So wird die Hinzufügung von KOH das Gleichgewicht im Sinne der rechtsstehenden Produkte verschieben.

Versetzt man aber jetzt mit Säure, so kann Jod nicht abgeschieden werden, wenn nicht das TeO_2 als Oxydationsmittel wirkt. Geht es hierbei in TeCl_2 über (also beim Hinzufügen von Salzsäure), so würde Tellur abgeschieden werden; denn Wasser, Säuren und Alkalien zersetzen das TeCl_2 unter Bildung von H_2TeO_3 und Tellur.³ Die Reaktion läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß die Zersetzung mit konzentriertem Alkali von der mit Wasser verschieben ist.

Bei schwachen Verbindungen ist dies mehr der Fall. In schwachen Verbindungen sind durch die nur losen gegenseitigen Bindungen der Atome ihre typischen Eigenschaften noch nicht so sehr verborgen, als wenn die Verbindung eine schwer dissoziierbare ist.

Es ist so begreiflich, daß ein Reagens, in diesem Falle die Lauge, mit ausgesprochener Verbindungsneigung zu einem der Kom-

¹ Z. anorg. Chem. 75 (1912), 241.

² Z. anorg. Chem. 32 (1902), 113.

³ H. ROSE, Pogg. Ann. 21 (1831), 44.

ponenten (hier das Jod), diesen Komponenten angreifen wird, ungefähr als wäre es allein anwesend. Ist diese Anschauungsweise richtig, so wird verdünnte KOH-Lösung auf andere Weise das TeJ_4 angreifen; und es wird deshalb die Methode GUTBIERS zur Bestimmung des Jods in TeJ_4 allein möglich sein, wenn man das TeJ_4 in konzentrierter Lauge löst.

Eine Reaktionsgleichung für die Einwirkung von TeJ_4 und konzentriertem KOH könnte natürlich nur dann gegeben werden, wenn die Reaktionsprodukte untersucht worden wären.

Ein Versuch, die Tellursäure zu bestimmen, indem ich sie auf KJ und HCl einwirken ließ, führte zu keinem Resultat. Denn Tellursäure in konzentrierter oder verdünnter KJ-Lösung gibt mit Salzsäure versetzt, in der Kälte keine Jodabscheidung.

Nur beim Erwärmen entsteht das freie Jod; die Flüssigkeit färbt sich braun, aber zu gleicher Zeit wird auch Tellur im amorphen Zustande abgeschieden. Aus der Menge des entstehenden Jods kann die Menge der Tellursäure nicht in einfacher Weise berechnet werden.

§ 5. In der Literatur findet man eine Bestimmungsweise des Tellurs angegeben, die darin besteht, daß die Tellursäure mit SO_2 reduziert und das abgeschiedene Tellur gewogen wird.

Führt man aber diesen Versuch mit Tellursäure aus, so ist es recht schwer, quantitative Resultate zu erhalten; denn das abgeschiedene amorphe Tellur oxydiert sich im feuchten Zustande sehr leicht, so daß ein Teil desselben als lösliches Produkt durch das Filter hindurch geht. Auch bei Gemischen von Tellur und Jod war es nicht möglich in dieser Weise genaue Resultate zu erhalten; deshalb wurde die Reduktion mittels Hydrazinhydrat versucht.

Zuerst wurde nur die reine Tellursäure verwendet; dabei stellte es sich aber heraus, daß, wenn z. B. 0.3 g Tellursäure in 200 g Wasser gelöst wurden und dieselben dann mit einigen Tropfen 50%iger Hydrazinlösung versetzt wurden, man beim Erhitzen bis zum Siedepunkt zwar Tellurabscheidung und nach dem Abfiltrieren ein klares Filtrat erhielt, daß aber dieses Filtrat, wenn von neuem mit N_2H_4 -Hydrat behandelt und erhitzt, zuerst eine Blaufärbung und dann nochmals einen Niederschlag von Tellur zeigte.

Nach dem Abfiltrieren und weiteren Einengen des Filtrats erhielt man aufs neue Tellur, so daß die Methode sehr verdächtig schien. Um den Verlauf der Reaktion etwas besser kennen zu lernen, wurde eine Reaktionsisotherme bei 100° bestimmt.

Die benutzte Hydrazinlösung enthielt 7.2 g 50%ige Hydrazinlösung in 100 ccm wässriger Flüssigkeit.

Stets wurde dieselbe Menge der Tellursäure, und zwar immer 0.147 g genommen, gelöst in 45 ccm Wasser. Man fügte dann 5 ccm der Hydrazinlösung hinzu und erwärmte am Rückflußkühler während einer bestimmten Zeit.

Dann wurde schnell in Eis gekühlt und abfiltriert mittels eines Gooch'schen Tiegels. Bei 50° erhielt man eine tiefblau gefärbte Flüssigkeit ohne Tellurniederschlag. Sie enthielt offenbar das schon bekannte kolloidale Tellur.

Bei 100° ergab sich aber folgendes Resultat:

Anzahl der Stdn.:	Reduzierte Tellursäure in %:
1	49
2	77.6
3	91
4	96.8
5	99.5
6	99.4.

Die Reaktion schreitet deshalb nur mit geringerer Geschwindigkeit fort und führt nicht zu völliger Reduktion der Säure.

Bei einer verdünnten Tellursäurelösung dauert also die Reduktion selbst bei 100° mehrere Stunden. Will man in absehbarer Zeit das Ende der Reaktion erreicht sehen, so muß man mit sehr konzentrierten Lösungen arbeiten oder die Temperatur merklich erhöhen.

Um das letztere hierbei einigermaßen zu erreichen, wurde ein Gemisch von Wasser und Glyzerin als Lösungsmittel gewählt und am Rückflußkühler erhitzt. So konnte bequem die höhere Temperatur beim Studium der Reaktion erreicht werden.

Es wurde dann der Einfluß des Mediums auf der Reduktionsgeschwindigkeit untersucht.

Stets wurde bei diesen Versuchen 0.15 g Tellursäure in 40 ccm Lösungsmittel genommen und 10 ccm einer wässrigen Hydrazinlösung von konstanter Konzentration hinzugefügt. Erhitzungsdauer: 1 Stunde. Erhitzungstemperatur 100°.

Lösungsmittel:	Prozentsatz der reduzierten Tellursäure:
1. Wasser	49.9
2. Glyzerin (wasserfrei) . . .	45.9
3. Schwefelsäure (0.11 N) . .	95.5
4. Salzsäure (0.098 N) . . .	96.0
5. Kaliumsulfat (0.11 N) . . .	51.7

Es ist hieraus ersichtlich, daß die Reduktion in saurer Lösung am schnellsten stattfindet.

Obgleich Glyzerin die sehr schwache Tellursäure titrierbar macht,¹ übt sie doch nur geringen Einfluß auf die Reduktionsgeschwindigkeit aus.

Der Versuch Nr. 5 wurde hauptsächlich deshalb gemacht, um zu sehen, ob es das H^+ - oder das SO_4^{--} -Ion war, welches den größeren Einfluß ausübt. Mit sauren Lösungsmitteln waren aber ebenfalls nie konstante Resultate zu erhalten, auch nicht bei einer Reduktion von mehreren Stunden. Wäscht man das erhaltene amorphe Tellur mit reinem, luftenthaltendem Wasser und dann mit Alkohol aus, so wird kein Gewichtsverlust konstatiert. Wurde dagegen mittels Säure (z. B. Salzsäure) ausgewaschen, so zeigte sich sofort ein Gewichtsverlust von 1—2%.

Daraus ist ersichtlich, daß man zwar die Tellursäure in sauren Lösungsmitteln reduzieren muß, daß man aber die saure Reaktion der Flüssigkeit unmittelbar nach der Reduktion aufheben muß, bevor man zur Filtration derselben schreitet.

¹ HEBERLEIN, Inaug.-Dissert., Basel 1898.

Groningen, Anorg.-chem. Laboratorium der Reichsuniversität.

Bei der Reaktion eingegangen am 17. Juli 1912.

Die Konstitution der Halogenverbindungen des zweiwertigen Molybdäns.

Von

I. KOPPEL.

Die Verbindungen des zweiwertigen Molybdäns wurden 1859 von BLOMSTRAND¹ entdeckt und von ihm sowie 1872 von seinem Schüler ATTERBERG² eingehend untersucht. Weiterhin haben sich dann noch LIECHTI und KEMPE,³ MUTHMANN und NAGEL⁴ sowie ROSENHEIM und KOHN⁵ mit diesen Stoffen beschäftigt und die älteren Beobachtungen nach verschiedenen Richtungen ergänzt.

Die Verbindungen der empirischen Zusammensetzung MoCl_2 und MoBr_2 zeigen ein ganz eigenartiges Verhalten, welches erkennen läßt, daß diese Stoffe keineswegs normale Salze von Mo^{II} sein können. Dies war auch BLOMSTRAND nicht entgangen, und auf Grund seiner Beobachtungen formulierte er diese Ausgangsverbindungen als Mo_3Cl_8 und Mo_3Br_8 und nahm in ihnen wie in den verschiedenen wasserhaltigen Abkömmlingen die Radikale $[\text{Mo}_3\text{Cl}_4]^{\text{II}}$ und $(\text{Mo}_3\text{Br}_4)^{\text{II}}$ an. Diese Auffassung hat sich in der Folge als recht zutreffend erwiesen; ihre Begründung wird weiter unten besprochen werden.

Mo_3Cl_8 und Mo_3Br_8 ⁶ bilden sich unter Verhältnissen, wo die halogenreicheren Stoffe nicht mehr existenzfähig sind: also beim Erhitzen von MoCl_3 und MoBr_3 in indifferenten Atmosphäre (durch Dissoziation) oder durch Einwirkung verdünnter Halogendämpfe auf erhitztes Molybdänmetall. In jedem Falle müssen Sauerstoff und Wasserdampf bei ihrer Herstellung sorgfältig ausgeschlossen werden, weil diese zur Bildung von Oxyhalogeniden Veranlassung geben.

¹ Journ. prakt. Chem. 77, 96.

² Några Bidrag till Kennedomen om Molybdän, Akad. Afhandl. Upsala, Stockholm 1872. — Die Deutsche Chem. Ges. besitzt ein Exemplar dieser schwer zugänglichen Schrift.

³ Ann. Chem. 169 (1873), 344.

⁴ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 31 (1898), 2009.

⁵ Z. anorg. Chem. 66 (1910), 1.

⁶ Das entsprechende Jodid ist dargestellt und scheint seinen äußeren Eigenschaften nach auch zu dieser Gruppe zu gehören, doch fehlen die maßgebenden Daten.

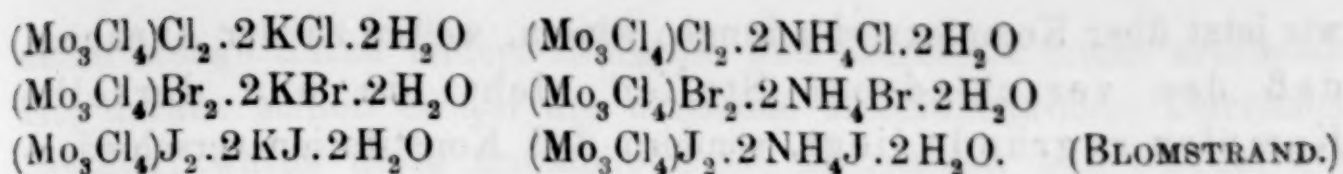
Mo_3Cl_6 und Mo_3Br_6 sind gelb, amorph und in Wasser völlig unlöslich, lösen sich dagegen in Alkohol und Äther. Von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure wird Mo_3Cl_6 mit gelber Farbe aufgenommen und diese Lösungen scheiden nach BLOMSTRAND ohne weiteres alsbald die Verbindungen $(\text{Mo}_3\text{Cl}_4)\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Mo}_3\text{Cl}_4)\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{Mo}_3\text{Cl}_4)\text{J}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (in Schuppen) ab, die in Wasser gleichfalls nicht löslich sind. Werden dagegen jene Säurelösungen auf dem Wasserbade stark eingedampft, so entstehen wasserlösliche Verbindungen (Prismen) der Zusammensetzung $(\text{Mo}_3\text{Cl}_4)\text{R}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [$\text{R} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$]. — Diese letzte Angabe BLOMSTRANDS konnten ROSENHEIM und KOHN an der salzsauren Lösung nicht bestätigen, denn sie erhielten bei derselben Arbeitsweise ein äußerlich dem BLOMSTRANDSchen ganz ähnliches Produkt, dessen Analyse zu der Formel $(\text{Mo}_3\text{Cl}_4)\text{Cl}_2\text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ führte, und mit dieser¹ ist auch BLOMSTRANDS unvollständige Analyse im Einklang. Es wäre nun naheliegend, die ROSENHEIM-KOHNSche Formulierung auch auf das analoge Bromid und Jodid zu übertragen, das könnte aber nur geschehen, wenn man die allerdings sehr unvollständigen analytischen Daten BLOMSTRANDS als völlig falsch betrachtet.

Anders als das Chlorid verhält sich das Bromid Mo_3Br_6 ; nach BLOMSTRAND und ATTERBERG ist es nämlich in Säuren ganz unlöslich, womit aber nicht gesagt ist, daß es mit ihnen nicht in Reaktion tritt.

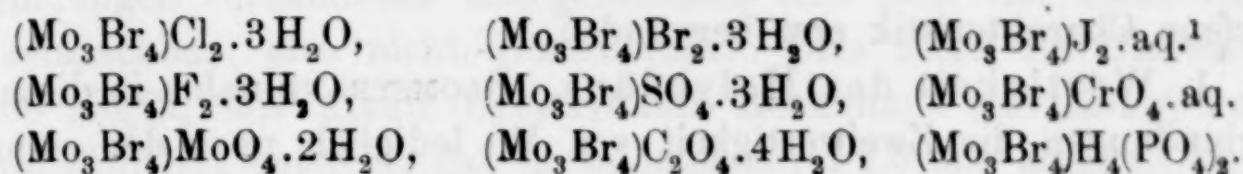
Recht auffallend ist es nun, daß diese Stoffe sowie ihre Hydrate sich in Alkalien (NaOH , KOH , NH_4OH) — mit gelber Farbe — lösen. Diese alkalischen Lösungen geben bei Aufnahme von Kohlendioxyd (an der Luft) oder bei Zusatz von Essigsäure einen gelben amorphen Niederschlag der Zusammensetzung $(\text{Mo}_3\text{Cl}_4)(\text{OH})_2 \cdot \text{aq}$ oder $(\text{Mo}_3\text{Br}_4)(\text{OH})_2 \cdot \text{aq}$. Unter bestimmten Bedingungen — besonders bei Zusatz von Ammoniumchlorid zu den alkalischen Lösungen scheiden sich aber gelbe Kristalle der Zusammensetzung $(\text{Mo}_3\text{Cl}_4)(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ oder $(\text{Mo}_3\text{Br}_4)(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ aus, die sich wieder in Alkalien lösen und — sofern sie nicht völlig entwässert waren — auch mit Säuren unter Bildung von $(\text{Mo}_3\text{Cl}_4)\text{R}_2 \cdot \text{aq}$ und $(\text{Mo}_3\text{Br}_4)\text{R}_2 \cdot \text{aq}$ reagieren.

Mit starken Säuren liefern die alkalischen Lösungen von Mo_3Cl_6 „Doppelsalze“, von denen beschrieben sind:

¹ $2\text{H}_2\text{O}$ der älteren Formel erscheinen durch HCl ersetzt.



Die alkalischen Bromidlösungen geben dagegen mit starken Säuren einfache Salze des Radikales $(\text{Mo}_3\text{Br}_4)''$; von diesen haben BLOMSTRAND und ATTERBERG die folgenden dargestellt und analysiert:



Dieser Unterschied von Chlorid- und Bromidradikal hängt offenbar mit der großen Unlöslichkeit der zuletzt erwähnten Stoffe zusammen, die bei Säurezusatz zur alkalischen Lösung sofort ausfallen, während die beim Chlorid entstehenden Produkte löslicher sind, so daß sich zuerst die Doppelsalze abscheiden; doch ist auch eine andere Auffassung möglich (siehe unten). Die geringe Löslichkeit der auf diesem Wege erhaltenen Derivate von $(\text{Mo}_3\text{Br}_4)''$ erklärt auch die Unlöslichkeit von Mo_3Br_6 in Säuren und gibt Veranlassung zu der oben ausgesprochenen Vermutung, daß die Unlöslichkeit nicht als das Fehlen jeder Einwirkung der Säuren betrachtet werden darf.

Ganz allgemein ist den Salzen des zweiwertigen Molybdäns eine ungewöhnliche Widerstandsfähigkeit gegen Oxydationsmittel eigen.

Dies Bild der Verbindungen von Mo'' ergibt sich aus einer sorgfältigen kritischen Zusammenstellung der in der Literatur vorhandenen Angaben; es trägt ganz andere Züge als man nach Analogiefällen (z. B. Cr'') erwarten sollte. Besonders auffällig sind die folgenden Erscheinungen: Existenz und Stabilität der Radikale $(\text{Mo}_3\text{R}_4)''$; Auftreten eines kristallisierten Hydroxyds; geringe Oxydierbarkeit; Löslichkeitsunterschiede von Anhydrid und Hydraten (beim Chlorid); amphoterer Charakter von $(\text{Mo}_3\text{R}_4)''$.

Daß hiernach die fraglichen Verbindungen nicht als normale Salze von Mo'' zu betrachten seien, hatte bereits BLOMSTRAND erkannt, und er faßte sie deswegen — aus Gründen, die sogleich auseinandergesetzt werden — als Abkömmlinge von Radikalen $(\text{Mo}_3\text{Cl}_4)''$ und $(\text{Mo}_3\text{Br}_4)''$ oder — nach heutiger Bezeichnungsweise — als Komplexverbindungen auf. Aber die erwähnten Tatsachen — insbesondere der amphotere Charakter — führen nach allem, was

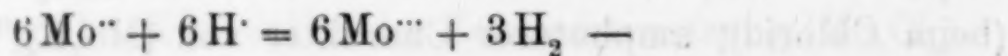
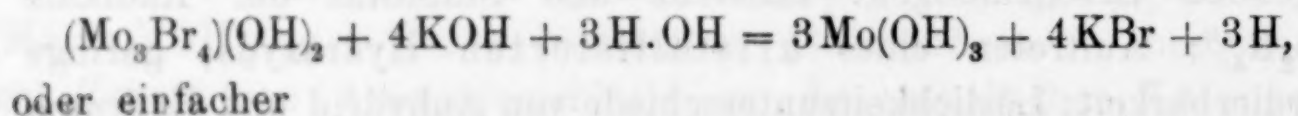
¹ Nicht rein erhalten.

wir jetzt über Komplexverbindungen wissen, weiter zu der Annahme, daß den verschiedenen Stoffen nicht ein und derselbe Komplex zugrunde liegt, sondern daß Konstitutionsverschiedenheiten vorhanden sind, die die Besonderheiten des Verhaltens bedingen.

Für die Beurteilung der Konstitution sind nun noch die folgenden Punkte zu berücksichtigen, die gleichzeitig auch die oben entworfene Charakteristik erst begründen.

1. Wertigkeit des Molybdäns. BLOMSTRAND nahm in diesen Verbindungen die Zweiwertigkeit von Mo lediglich nach der empirischen Zusammensetzung an. ROSENHEIM und KOHN bewiesen später diese Annahme eindeutig, indem sie zeigten, daß bei Einwirkung von $(\text{Mo}_3\text{Cl}_4)\text{Cl}_2 \cdot \text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ auf ammoniakalische Silberlösung für 1 Mol Mo_3Cl_6 12 Atome Silber (als Metall) abgeschieden werden, was der Umsetzung $3\text{Mo}^{\text{II}} + 12\text{Ag}^+ = 3\text{Mo}^{\text{VI}} + 12\text{Ag}$ entspricht. MUTHMANN und NAGEL dagegen hatten vorher geäußert, daß die Frage, „ob überhaupt von zweiwertigem Molybdän die Rede sein kann“ „entschieden zu verneinen“ ist. Sie schlugen die Konstitutionsformel $\text{Cl}_2 : \text{Mo} \cdot \text{Mo} \cdot \text{Mo} : \text{Cl}_2$ — also 2Mo^{III} und 1Mo^{IV} — vor, über-

sahen aber vollkommen, daß sie sich dabei mit ihren unmittelbar vorher beschriebenen Versuchen in einen unlösbaren Widerspruch setzten. MUTHMANN und NAGEL fanden nämlich, daß bei Zersetzung von $(\text{Mo}_3\text{Br}_4)(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ mit warmer konzentrierter Kalilauge unter Entwicklung von Wasserstoff ein schwarzes Hydroxyd entsteht, das nach Titration mit Permanganat $\text{Mo}(\text{OH})_3$ ist. Der bei dieser Reaktion entstehende Wasserstoff, der natürlich nur durch Wasserzersetzung gebildet werden kann — nach dem Schema



wurde gemessen und fand sich in leidlicher Übereinstimmung mit der nach diesen Gleichungen zu berechnenden Mengen. Da nun die Natur des Endproduktes $(\text{Mo}(\text{OH})_3)$ sichergestellt ist, so kann dieser Versuch nur unter Annahme von Mo^{II} gedeutet werden, so daß diese Frage als erledigt gelten kann.

2. Molekulargröße. BLOMSTRAND fand, daß die Verbindungen der empirischen Zusammensetzung MoR_2 durch Einwirkung von Alkalien ein Drittel ihres Halogengehaltes verlieren und daß die-

selbe Menge durch andere Halogene und Säurereste leicht ersetzbar ist; daraus schloß er auf die dreifache Molekulargröße. Durchaus bestätigt wurde diese Annahme durch MUTHMANN und NAGEL, die aus der Siedepunktserhöhung alkoholischer Lösungen des gelben Chlorids die Molekularformel Mo_3Cl_6 ermittelten.

3. Dissoziationsverhältnisse. Von den in diesen Verbindungen vorhandenen Halogenatomen sind stets vier nicht direkt austauschbar, also nicht dissoziiierbar. Dies zeigt die Umsetzung von Mo_3Cl_6 mit Alkali (BLOMSTRAND, ROSENHEIM und KOHN) wobei $(\text{Mo}_3\text{Cl}_4)(\text{OH})_2$ entsteht, das in salpetersaurer Lösung keine Cl' -Reaktion mit Ag' gibt. Auch aus dem löslichen Doppelsalze $(\text{Mo}_3\text{Cl}_4)\text{Cl}_2 \cdot 2\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wird nach BLOMSTRAND nur die Hälfte des Chlors durch Ag' gefällt. Die leichte Ersetzbarkeit von 2 Atomen Cl durch andere Anionen spricht in demselben Sinne.

4. Wassergehalt. Bei allen aus Lösungen entstehenden Stoffen dieser Gruppe fehlt nie ein Wassergehalt, der, wie aus den angeführten Formeln hervorgeht, bei analog hergestellten Verbindungen meist gleich ist. Insbesondere zeigte ATTERBERG, daß $(\text{Mo}_3\text{Br}_4)\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bei 100° kein Wasser verliert; nach ROSENHEIM und KOHN verbleibt beim Erhitzen von $(\text{Mo}_3\text{Cl}_6)\text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ auf 130° ein Rückstand von $\text{Mo}_3\text{Cl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und für die Zugehörigkeit des Wassers zum Komplex spricht weiter der Umstand, daß $(\text{Mo}_3\text{Br}_4)(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ seine Alkalilöslichkeit verliert, wenn alles Wasser entwichen ist.

5. Amphoterer Charakter. Die Hydroxyde $(\text{Mo}_3\text{R}_4)(\text{OH})_2$ zeigen nach ihrer Salzbildung mit Säuren einerseits, ihrer Löslichkeit in Alkalien andererseits einen entschieden amphoteren Charakter und dieser findet auch seinen Ausdruck in dem Übergang der einfachen Salze $(\text{Mo}_3\text{R}_4)\text{R}_2'$ in die Doppelsalze $(\text{Mo}_3\text{R}_8)\text{M}_2$.

Von den benutzten Formeln werden diese für die Konstitution wichtigen Tatsachen nur unvollkommen wiedergegeben. Es trat demnach die Frage auf, ob nicht andere Formulierungen möglich wären, die ein vollkommeneres Bild der Erscheinungen gäben. Daß als Grundlage hierfür die WERNERSchen Anschauungen, insbesondere die Theorie der Aquo- und Hydroxoverbindungen zu wählen wäre, konnte nicht zweifelhaft sein.

In der Tat scheint nun die Aufstellung spezieller Konstitutionsformeln für die verschiedenen Typen dieser Verbindungen möglich, wenn man davon ausgeht, daß bei der Auflösung der wasserfreien Stoffe Mo_3Cl_6 und Mo_3Br_6 in jedem Fall eine Aufnahme von Wasser

Natürlich kann es sich hier nicht um bis in alle Einzelheiten ausgearbeitete Strukturformeln handeln — dazu fehlen die Unterlagen —, sondern zunächst nur um ein ungefähr die Sachlage darstellendes Schema. Demnach ist die Verteilung von Haupt- und Nebenvalenzen willkürlich und ebenso die Anordnung der Wasser- und Hydroxylgruppen im Kern; man sieht, daß noch verschiedene andere isomere Formeln möglich sind, die leicht mit den angenommenen vertauscht werden können.

Die Formeln sollen auch für Stoffe mit anderen extraradikalen Anionen Geltung haben; mit gewissen, durch das Tatsachenmaterial bedingten Einschränkungen sind sie auch auf die 4-Bromo-Molybdänverbindungen anzuwenden.

Bei der Beurteilung dieses Schemas muß man im Auge behalten, daß es nicht nur darauf ankam, die Tatsachen zur Darstellung zu bringen, sondern daß auch möglichst alle Einzelbeobachtungen ihre Erklärung finden sollten; diese durften nicht leichthin bei Seite geschoben werden, da sie von BLOMSTRAND und seinem Schüler ATTERBERG herkommen.

Die Anzahl der in die Komplexe aufgenommenen Wasser- und Hydroxylgruppen ist bedingt durch die Wahl der Koordinationszahl = 4; nur wenige Bestimmungen des fest gebundenen Wassers liegen vor und diese widersprechen den Formeln nicht. Ganz allgemein aber ist zu betonen, daß keine der vorgeschlagenen Formeln mehr Konstitutionswasser enthält, als den Analysen entspricht.

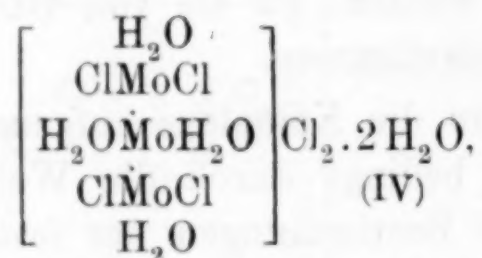
Es bleibt nun noch zu erläutern, wie die durch die angeführten Formeln dargestellten Eigenschaftskomplexe zu den tatsächlich gefundenen Verhältnissen stimmen.

Die für die Ausgangssubstanz Mo_3Cl_6 gewählte „ringförmige“ Anordnung bringt am besten die Gleichwertigkeit der Chloratome zum Ausdruck. Diese völlige Symmetrie verschwindet, wenn unter gemäßigter Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren zunächst Wasser aufgenommen wird, wobei die gleichfalls wasserunlöslichen Stoffe $(\text{Mo}_3\text{Cl}_4\text{R}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [$\text{R} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$] entstehen. Anhydrid und 3-Hydrate sind nach den Formeln nicht dissozzierend; nun sind aber die nicht ionisierten Anlagerungsverbindungen ungemein häufig in Wasser wenig oder gar nicht löslich, was auch hier zutreffen würde.

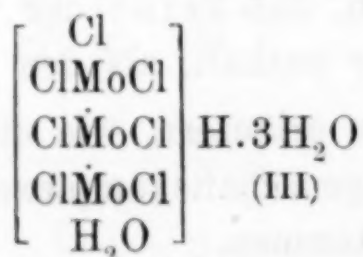
Eine verstärkte Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure (Eindampfen auf dem Wasserbade) kann nun nach zwei Richtungen wirken: einerseits führt sie unter Wasseraufnahme (vielleicht über

ein noch unbekanntes $\left[\begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \\ \text{ClMo}_3\text{Cl} \\ \text{ClMo}_3\text{H}_2\text{O} \\ \text{ClMo}_3\text{Cl} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right] \text{Cl}$ zu Typus IV, während anderer-

seits Wasser des Kernes durch Cl ersetzt werden kann, wobei Typus III entsteht; im ersteren Falle werden 2Cl aus dem Kern entfernt und ionisierbar, im zweiten Fall bedingt das Eintreten eines negativen Restes in den Komplex dessen Übergang in ein negatives Ion. — Für beide Reaktionen gibt es viele Analogiefälle, für die zweite z. B. die zahlreichen Übergänge der Roseo- in die Purpureoverbindungen; es liegt aber auch kein Widerspruch in diesem Verlauf der Reaktion nach zwei Richtungen, da es von den besonderen Bedingungen (Konzentration der HCl) abhängen wird, welches von den Produkten III oder IV in überwiegender Menge entsteht. — In der Tat beschrieb nun BLOMSTRAND als Produkt der Reaktion die Verbindung



während ROSENHEIM und KOHN auf ganz ähnlichem Wege



erhielten, das sie vorläufig als $[\text{Mo}_3\text{Cl}_6]\text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ formulierten.¹ Nach ihren Ergebnissen glaubten ROSENHEIM und KOHN annehmen zu sollen, daß auch BLOMSTRAND die Verbindung (III) in Händen hatte und dieser Annahme widersprechen BLOMSTRANDS unvollständige Analysendaten nicht; wohl aber sind BLOMSTRANDS — gleichfalls sehr unvollständige — Analysen des analogen Bromids und Jodids dieser Annahme nicht günstig, da er beim letzteren ein Verhältnis $\text{Cl}:\text{J} = 2:1$ fand, was einer Verbindung vom Typus IV entspricht. Allen Befunden wird man gerecht, wenn man — wie

¹ LIECHTI und KEMPE erhielten nach ähnlicher Arbeitsweise ein auf die Formel $\text{Mo}_3\text{Cl}_6 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ nur schlecht stimmendes Produkt, das wahrscheinlich ein Gemisch von III und II war.

im Schema — die Möglichkeit zugibt, daß je nach den Bedingungen überwiegend III oder IV gebildet wird, die sich in Lösung in ein Gleichgewicht setzen, das durch Wasser zugunsten von IV, durch HCl zugunsten von III verschoben wird. Sollte diese Annahme nicht zutreffen, so läge noch die Möglichkeit vor, daß der Typus IV beim Chlorid in fester Form nicht auftritt (Ansicht von ROSENHEIM und KOHN), wohl aber beim Bromid und Jodid. Auch für derartige Unterschiede in der Fähigkeit zur Komplexbildung gibt es viele Beispiele und zugunsten der letzten Auffassung kann BLOMSTRANDS Beobachtung herangezogen werden, daß Wasser auf die Verbindungen $(\text{Mo}_3\text{Cl}_4)_2\text{R}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ je nach dem Anion verschieden wirkt. Er fand nämlich, daß bei vorsichtiger Behandlung von $(\text{Mo}_3\text{Cl}_4)_2\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Typus IV) nur das unlösliche $(\text{Mo}_3\text{Cl}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (II) entsteht, während dagegen $(\text{Mo}_3\text{Cl}_4)_2\text{J}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (IV) mit heißem Wasser $(\text{Mo}_3\text{Cl}_4)(\text{OH})_2$ (VI) liefert, und das Bromid Gemische beider Typen ergibt. In der Tat ist nun die Bildung von II durch Wasser aus IV nicht recht verständlich, während diese Reaktion völlig klar wäre, wenn BLOMSTRAND tatsächlich statt des vermeintlichen Chlorids IV das Chlorid III in Händen gehabt hatte. Eine Entscheidung über die Möglichkeiten in diesem oder jenem Sinne kann nicht getroffen werden, sie würde auch ohne prinzipielle Bedeutung sein.

Im Einklang mit beiden Auffassungen sind die Bestimmungen des aus III bei Auflösung entstehenden Chlorions. ROSENHEIM und KOHN fanden bei Behandlung von III mit Alkali, wo also Übergang in VI und VII stattfindet, daß $\frac{3}{7}$ des Gesamtchlors durch Ag⁺ gefällt werden. Wenn sie dagegen III mit kaltem Wasser behandelten und den nach längerem Erwärmen entstandenen Niederschlag abfiltrierten, so blieben von den vorhandenen 7 Chloratomen nur 1.55 Atome durch Ag⁺ fällbares Chlor in Lösung. Im Sinne der angegebenen Formeln würde III durch Wasser zuerst in IV und weiter in VI verwandelt; da hierbei aber HCl entsteht, so verläuft diese Reaktionsfolge nicht vollständig, so daß weniger als 2 Atome Chlor ionisiert werden. Wie weit die Reaktion fortschreitet, wird von der benutzten Wassermenge und vielleicht auch von der Zeit abhängen. — Es ist aber auch möglich, daß bei Behandlung von III mit Wasser das unlösliche II entsteht und daß nur ein Teil in IV und weiter eventuell in VI verwandelt wird; hiermit wäre der Befund von ROSENHEIM und KOHN gleichfalls in Übereinstimmung, und vielleicht kommt dieser Deutung nach der angeführten Beobachtung von BLOMSTRAND sogar die größere Wahrscheinlichkeit zu.

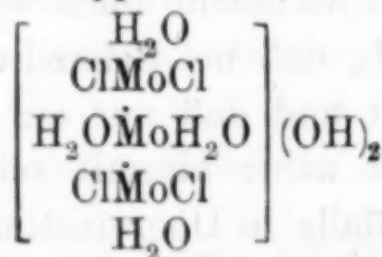
Zur Beurteilung der für die ROSENHEIM-KOHNsche Verbindung vorgeschlagenen Formel III kann auch das Verhalten des Stoffes beim Entwässern herangezogen werden. Die genannten Autoren fanden, daß $(\text{Mo}_3\text{Cl}_6)\text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ beim Erhitzen auf 130° in Chlorwasserstoff $1\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ abgibt, so daß $(\text{Mo}_3\text{Cl}_6)\text{H}_2\text{O}$ zurückbleibt. Das dem Radikal zugehörige Wasser ist also wirklich besonders fest gebunden, fester sogar als das Cl, das mit dem extraradikalen H als HCl fortgeht. Dies darf nicht befremden, denn es handelt sich hier um eine freie Säure, und auch die wasserhaltige Platinchlorwasserstoffsäure gibt unter ähnlichen Verhältnissen HCl ab, indem Pentachlorplatinsäure¹ zurückbleibt.

Die der Säure $(\text{Mo}_3\text{Cl}_7 \cdot \text{H}_2\text{O})\text{H} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (III) entsprechenden Salze sind nicht bekannt; vielleicht gehört zu ihnen ein von ROSENHEIM und KOHN erhaltenes Ammoniumsalz, das aber wohl nicht einheitlich war.

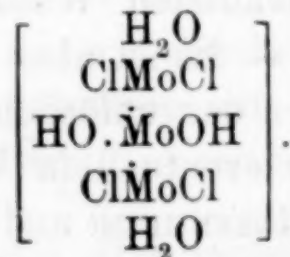
Der direkte Übergang von III oder IV in die Verbindungsreihe $(\text{Mo}_3\text{Cl}_8)\text{M}_2$ (V), der nach der Formel durch gesteigerte Konzentration der Chlorionen eintreten sollte, scheint noch nicht realisiert zu sein; denn die zahlreichen Doppelsalze vom Typus V, die oben erwähnt sind, erhielt BLOMSTRAND durch Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf die alkalischen Mo_3Cl_6 -Lösungen. Diese Doppelsalze werden durch Wasser und zum Teil auch durch Alkohol gespalten; so erhielt BLOMSTRAND aus $(\text{Mo}_3\text{Cl}_8)\text{K}_2$ durch Wasser $(\text{Mo}_3\text{Cl}_6) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, also die Reaktionsfolge $\text{V} \rightarrow \text{III} \rightarrow \text{II}$; aus $(\text{Mo}_3\text{Cl}_4\text{Br}_4)\text{K}_2$ und Alkohol dagegen erhielt er $(\text{Mo}_3\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_4)\text{Br}_2$ in Lösung. Da die Doppelsalze also in wässriger Lösung zerfallen sind, so ist es klar, daß aus diesen Lösungen Silbernitrat die Hälfte des vorhandenen Halogens ausfällt.

Nach dem angegebenen Reaktionsschema führt die Einwirkung von Wasser auf die chlorreichen Anionen unter Zwischenbildung von IV (und vielleicht von VI) zu der Hydroxoverbindung $(\text{Mo}_3 \cdot \text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2)$ (VII)

VI (Hypothetisch)



VII



¹ MIOLATI, BELLUCCI, *Z. anorg. Chem.* 26 (1901), 209.

Dieser Übergang, eine „Hydrolyse“, ist von BLOMSTRAND realisiert worden; er verläuft am glattesten beim Jodid, nicht ohne Nebenreaktion beim Bromid, und beim Chlorid kann er ganz unterdrückt werden. Die Hydroxoverbindung VII wird je nach den Umständen amorph oder kristallisiert erhalten; nach der Formel gehört sie zu den nicht dissoziierenden Stoffen, und dementsprechend zeigt sie wieder geringe Löslichkeit. Für das analoge 4-Bromo-2-Hydroxo-2-Aquo-3-Molybdän-8-Hydrat konnte ATTERGERG zeigen, daß es neben Schwefelsäure die Zusammensetzung $(\text{Mo}_3\text{Cl}_4 \cdot (\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2)$, also genau den der Formel VII entsprechenden Wassergehalt erhält, beim weiteren Entwässern aber seinen chemischen Charakter ändert.

Die Hydroxoverbindung VII zeigt einen ausgesprochen amphoteren Charakter; mit Säuren liefert sie die zahlreichen Salze vom Typus IV und II und auch mit Alkalien erfolgt Salzbildung, wie aus der leichten Löslichkeit in diesen hervorgeht. Daß der Übergang der nichtdissoziierenden Verbindung VII in ein Anion nicht ohne Konstitutionsänderung möglich ist, folgt aus zahlreichen analogen Fällen aus der Chemie der Komplexverbindungen und diesen Erfahrungen wird Rechnung getragen durch die in der Formel VIII ausgesprochenen Annahme, daß bei Einwirkung von Alkalien auf VII eine 3-Hydroxo- oder 4-Hydroxoverbindung mit saurem Charakter entsteht. Derselbe Komplex bildet sich auch bei direkter Einwirkung von Alkalien auf Mo_3Cl_6 . — Es ist bisher allerdings nicht gelungen, aus den alkalischen Lösungen feste Alkalisalze des 4-Chloro-Molybdänkomplexes abzuscheiden, hauptsächlich schon deswegen, weil bei Erhöhung der Alkalikonzentration ein totaler Zerfall des Komplexes — unter Bildung von $\text{Mo}(\text{OH})_3$ stattfindet. Vielleicht sind Salze der sauren Hydroxokomplexe mit schwächeren Basen darstellbar.

Der schwach-saure Charakter der fraglichen Hydroxokomplexe folgt daraus, daß bei Zusatz von Ammoniumchlorid zur alkalischen Lösung sich das Hydroxyd VII — infolge Hydrolyse des in Lösung gebildeten Ammonsalzes — abscheidet; andererseits erfolgt diese Abscheidung aber auch, wenn die Lösung essigsauer gemacht wird.

Die Umwandlung von VIII in die Doppelsalze V ist von BLOMSTRAND vielfach realisiert worden, daß die umgekehrte Reaktion durchführbar ist, unterliegt keinem Zweifel.

Bisher wurde hauptsächlich auf die Abkömmlinge von Mo_3Cl_6 Bezug genommen, weil für die entsprechenden Bromo-Molybdän-

verbindungen das bekannte Tatsachenmaterial noch ziemlich gering ist. Bekannt sind die Verbindungen Mo_3Br_6 , $(\text{Mo}_3\text{Br}_4\text{R}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Mo}_3\text{Br}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2)$ sowie die alkalischen Lösungen, und ihre Beziehungen sind genau dieselben, wie in der Tabelle für die Chloroverbindungen angegeben ist. Ob hier die Typen III, IV und V überhaupt nicht existieren oder bisher nur der Beobachtung entgangen sind — nach ATTERBERG hat sich niemand mit den Bromiden beschäftigt — läßt sich nicht sagen, doch scheint der Typus II ganz besonders stabil zu sein.

Bis vor kurzer Zeit nahmen die Verbindungen des zweiwertigen Molybdäns eine völlig isolierte Stellung ein; neuerdings scheint es CHAPIN¹ gelungen zu sein — worauf mich Herr ROSENHEIM freundlichst aufmerksam gemacht hat — auch beim Tantal ähnliche Verhältnisse aufzudecken. CHAPIN fand ein Bromid der empirischen Zusammensetzung $\text{Ta}_6\text{Br}_{14} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, dessen Molekulargröße nach osmotischen Methoden der angegebenen Formel entspricht und in dem nur $\frac{1}{7}$ des Gesamtbroms ionisierbar ist. Er formulierte es deswegen $(\text{Ta}_6\text{Br}_{12})\text{Br}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und stellte auch die analogen Verbindungen $(\text{Ta}_6\text{Br}_{12})\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Ta}_6\text{Br}_{12})\text{J}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sowie $(\text{Ta}_6\text{Br}_{12})(\text{OH})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ her, doch fehlt eine Angabe, ob diese Stoffe alkalilöslich sind. Jedenfalls wäre es der Mühe wert, den Parallelismus zwischen diesen merkwürdig zusammengesetzten Stoffen und den Verbindungen des zweiwertigen Molybdäns näher zu verfolgen.

Meine berufliche Tätigkeit erlaubt mir nicht, die hier vorgetragenen Ansichten einer experimentellen Prüfung zu unterziehen. Bis diese erfolgt ist, haben die vorgeschlagenen Formeln noch viel Hypothetisches an sich und es wäre deswegen erwünscht, wenn sie die Anregung zu einer erneuten gründlichen Untersuchung dieses Gebietes geben würden.

¹ Journ. Amer. Chem. Soc. 32 (1910), 323.

Berlin N, Wissenschaftlich-chemisches Institut, 1. Juli 1912.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Juli 1912.

Das System Eisen-Schwefeleisen.

Von

R. LOEBE und E. BECKER.

Mit 8 Figuren im Text und 2 Tafeln.

Das System Fe—FeS ist zuerst von TREITSCHKE und TAMMANN¹ systematisch bearbeitet worden. Das von ihnen erhaltene Gleichgewichtsdiagramm ist in Fig. 1 dargestellt. Das Wesentliche daran ist eine teilweise Nichtmischbarkeit beider Komponenten beim Schmelzpunkte des Eisens und das Vorhandensein eines Minimums in der primären Schmelzkurve bei 970° und 85% FeS entsprechend einem eutektischen Gemisch der beiden Mischkristallarten *D* und *d*. Daß eine chemische Verbindung zwischen Fe und FeS nicht besteht, und daß bei 130° eine polymorphe Umwandlung stattfindet, war bereits vorher von LE CHATELIER und ZIEGLER² festgestellt worden.

Das Diagramm von TREITSCHKE und TAMMANN wies aber noch auf einige abnorme Erscheinungen hin. So fanden sie, daß sich in Schmelzen von 8—25% FeS die Kristallisation der gesättigten Mischkristalle innerhalb eines Temperaturintervalles vollzog. Auch stellte sich heraus, daß die Temperatur, bei der aus Fe-ärmeren Schmelzen mit 80—30% FeS die Ausscheidung des gesättigten Mischkristalles *b* vor sich ging, konstant und um 50° höher lag, als dem Beginne der Kristallisation bei

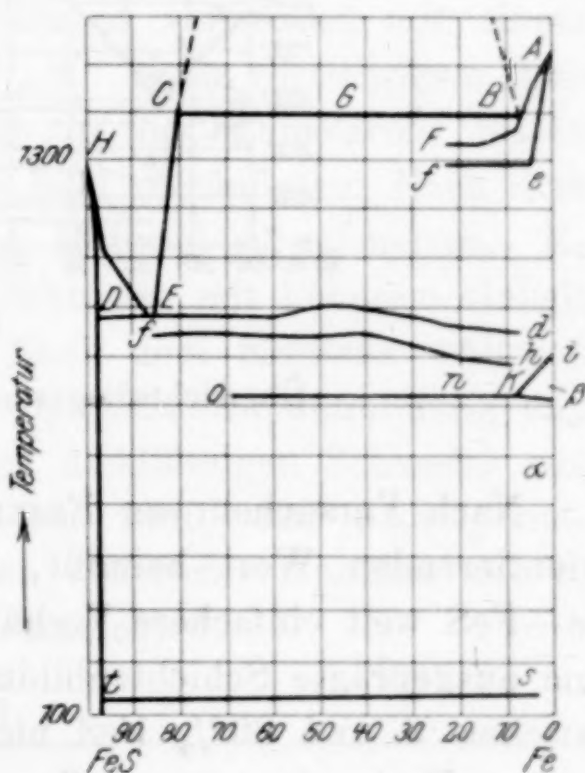


Fig. 1.

Zustandsdiagramm FeS—Fe nach
TREITSCHKE u. TAMMANN (1906).

¹ Z. anorg. Chem. 49 (1906), 320.

² Bull. soc. d'encouragement 101 (1902), 368.

gungen eine Komplikation der Erstarrungsvorgänge bedingen können. So haben auch TREITSCHKE und TAMMANN das Auftreten der bereits erwähnten Anomalien zweifellos mit Recht dem Sauerstoffgehalte ihres Schwefeleisens zugeschrieben. Sie verwandten ein Material mit $28.25 \pm 0.05\%$ S und 69.33% Fe und sahen den Rest zu 2.42% als Sauerstoff an. Der Formel FeS entspricht ein Gehalt von 36.36% S. Handelsschwefeleisen enthält stets weniger Schwefel. So fand sich im käuflichen Schwefeleisen von KAHLBAUM 27.27% S, was also einem Gehalt von nur 75% FeS entspricht, und auf der Schlifffläche konnten drei Bestandteile deutlich unterschieden werden: Körner aus metallischem Eisen, das Eutektikum Fe—FeS und ein seiner chemischen Natur nach aus Fe, S und O bestehendes Eutektoid. Nach dem Vorgehen FRIEDRICHS haben wir daher das Schwefeleisen durch Erhitzen von Pyrit selbst dargestellt. Es wurden ausgesuchte Kristalle von BROSSA in Piemont verwendet mit einem durchschnittlichen Gehalte von 53.48% S. Nach vorsichtigem Einbringen kleiner Stücke dieses Materials in das Schmelzrohr traten bei 700° Schwefeldämpfe auf, die sich bald entzündeten. Nach dem Verschwinden der Flamme begann das Material zu schmelzen. Es resultierte zunächst eine dickflüssige Schmelze mit höherem Gehalt als der Verbindung FeS entspricht. Nach dem Erhitzen während 10 Minuten bei $1350\text{--}1400^\circ$ wurde die Schmelze dünnflüssig und S-ärmer. So sank der S-Gehalt einer dickflüssigen Schmelze von 38.2% nach 6 maligem Einschmelzen bei 1360° auf 35.8% entsprechend 98.72% FeS. Die Analysen und Schmelzpunkte der so erhaltenen Reguli sind in Tabelle 1 verzeichnet.

Tabelle 1.

Nr.	% S	% FeS	Erstarrungstemperatur	Bemerkungen
1	38.2		1213°	nach dem 2. Einschmelzen
			1191°	" " 3. "
			1186°	" " 5. "
	35.8	98.45	—	" " 6. "
2	35.00	96.25	1163°	
3	35.17	96.70	1165°	
4	35.90	98.80	1186°	
5	36.30	99.82	1191°	
6	36.33	99.91	1192°	
7	37.00		1200°	
8	37.78		1208°	

Den Messungen wurden folgende Schmelzpunkte zugrunde gelegt:

Sn 231	(REINDERS, Ztschr. f. anorg. Chem. 1900).
Zn 419	(HOLBORN und DAY, Ztschr. f. phys. Chem. 1900).
Sb 631	„ „ „ „ „ „ 1900).
Ag 961.5	„ „ „ „ „ „ 1900).
Au 1063.5	„ „ „ „ „ „ 1901).
Ni 145	(RUEB, Ztschr. f. anorg. Ch. 51, 225).

Als Eisen diente ein nur 0.160 % fremde Stoffe enthaltendes, schwedisches Hufnagleisen. Dasselbe enthielt:

C = 0.060 %
Si = 0.031 „
P = 0.023 „
S = 0.006 „
Mn = 0.04 „

Thermische Untersuchung.

Für die thermische Untersuchung wurde der FRIEDRICHsche Kryptolofen benutzt. Durch Diffusion von CO durch die Wandung des porösen Schmelzrohres werden Oxydationswirkungen vermieden. Andererseits wandern beim Einschmelzen des Pyrits S-Dämpfe nach außen, wodurch gleichfalls die Schmelzmasse genügend geschützt wird. Als Schmelzrohre haben sich solche aus Berliner Königl. Porzellan gut bewährt. Das gleiche Material diente für die Schutzrohre der Thermoelemente. Nur bei den eisenreichen Legierungen, die bis gegen 1600° erhitzt wurden, kamen Quarzrohre zur Verwendung. Die Temperaturmessung erfolgte in der üblichen Weise mit Hilfe des LE CHATELIERSchen Thermoelementes im Anschluß an einen Galvanometer von Siemens & Halske.

Die Eichung des Thermoelementes erfolgte mit Hilfe der Tiegelmethode, nur bei Au wurde die von dem einen von uns beschriebene Drahtmethode verwandt.¹ Abgelesen wurde alle 15 Sekunden. Bei Temperaturen unter 800° wurden die thermischen Effekte mit Hilfe der HEYNSchen Methode zur Bestimmung der Haltepunkte im Eisen ermittelt. Wegen des Dichtenunterschiedes der beiden Ausgangsmaterialien kamen solche Gewichtsmengen zur Einwage, daß die Schmelzen annähernd gleiche Volumina einnahmen. Für die eisenreichsten Schmelzen wurden 20 g benutzt, für die übrigen

¹ LOEBE, Z. f. Elektrochem. 13 (1907), 593.

entsprechend geringere Gewichtsmengen. Die Dichte des verwendeten Eisens betrug 7.84, die des Schwefeleisens im Mittel 4.7. Die Zeitdauer der thermischen Effekte wurde auf gleiche Gewichtsmengen umgerechnet.

Die untereutektischen Schmelzen neigen stark zum Saigern. Zur Analyse wurden daher die beim Zerschneiden der Reguli in der Längsrichtung fallenden Späne benutzt. Der Schwefel wurde bei niedrigerem S-Gehalt (bis 70% FeS) nach ELLIOT bestimmt; Auflösen in HCl, Einleiten des H₂S in Cadmiumacetatlösung und Titration des entsprechenden Cadmiumsulfids mit Jod und Thiosulfat. S-reichere Proben wurden mit NaKCO₃ und Salpeter aufgeschlossen und nach Abscheidung von SiO₂ der Schwefel als Bariumsulfat bestimmt.

Der Schmelzpunkt des von uns hergestellten einfachen Schwefeleisens wurde durch Interpolation zu 1193° ermittelt. Dieser Wert stimmt mit den Angaben in der Literatur im ganzen gut überein. Am nächsten kommt er dem von BORNEMANN¹ für 36.45%iges, also praktisch reines FeS gefundenen Werte 1194°. FRIEDRICH² fand durch Interpolation 1071°, BILTZ³ für 36.65%iges Material auf optischem Wege bei Verwendung eines schwarzen Körpers 1197°, und TREITSCHKE und TAMMANN⁴ für 35.7%iges Schwefeleisen 1300°.

Der von LE CHATELIER und ZIEGLER⁵ gefundene Wert 950° kommt als Vergleichswert nicht in Betracht, weil er ein nur 30% S enthaltendes Material betrifft (=82.5 FeS), das der eutektischen Konzentration nahe liegt.

Der Schmelzpunkt des verwendeten Eisens wurde zu 1525° ermittelt. Bei der Haltepunktsbestimmung zeigten sich außerdem thermische Effekte bei 900°, der Temperatur der Umwandlung $\gamma \rightarrow \beta$ - und bei 748° entsprechend dem Übergang $\beta \rightarrow \alpha$ -Eisen. Der 700er-Punkt blieb infolge des geringen C-Gehaltes unbeobachtet. Die Abkühlungskurven finden sich in Fig. 3 unter Nr. 1 (Fe) und Nr. 23 (FeS).

Zur Herstellung der Schmelzen wurde das Eisen dem bereits gewonnenen Schwefeleisen zugesetzt. Nur bei den Fe-reichsten

¹ *Metallurgie* 5 (1908), 64.

² *Metallurgie* 5 (1908), 55.

³ *Z. anorg. Chem.* 59 (1908), 279.

⁴ l. c.

⁵ l. c.

Schmelzen wurde, um Verluste an S zu vermeiden, Eisen zuerst eingeschmolzen.

Tabelle 2.

Nr.	% FeS	% S	Beginn d. Kristallabscheidung in ° C	Eutektische Kristallisation in ° C	Dauer der eutekt. Krist. in Sek.
1	99.91	36.33	1192	—	—
2	98.72	35.90	1186	965	—
3	96.70	35.17	1165	980	21
4	92.50	33.64	1114	975	85
5 ^a	88.00	32.00	1047	985	90
5 ^b	87.98	31.99			
6	85.75	31.18	1010	985	148
7	84.60	30.80	—	986	220
8	81.00	29.50	1077	986	164
9 ^a	72.00	26.18	1179	985	120
9 ^b	72.05	26.20			
10	72.10	26.21	1193	985	130
11	70.50	25.60	1226	967	200
12	64.00	23.26	1255	980	150
13	61.00	22.19	1285	986	—
14	59.51	21.64	1300	985	96
15	55.00	20.00	1307	989	136
16	52.00	18.80	1321	977	120
17	44.00	16.00	1342	960	76
18	33.00	12.00	1363	972	42
19	22.80	8.29	1391	977	50
20	16.60	6.04	1411	963	45
21 ^a	9.36	3.41	1430	970	26
21 ^b	9.40	3.42			
22	4.54	1.65	1478	961	15
23	2.34	0.85	1495	960	
24	1.040	0.378	1503	—	—
25	0.0165	0.006	1525	—	—

Die Ergebnisse der thermischen Analyse sind in Tabelle 2 und die Abkühlungskurven selbst in Fig. 3 verzeichnet. Mit wenigen Ausnahmen fanden sich in letzteren:

1. ein Knickpunkt, der den Beginn der primären Kristallisation anzeigt,

2. ein Haltepunkt bei der Temperatur 985° des nonvarianten Gleichgewichts, mit Ausnahme der Kurve 6, welche der eutektischen Legierung entspricht.

In den Abkühlungskurven der Fe-reichsten Schmelzen 13—23 ist in der Nähe von 900° (Umwandlung $\gamma \rightarrow \beta$ -Eisen) ein thermischer Effekt nur schwach angedeutet.

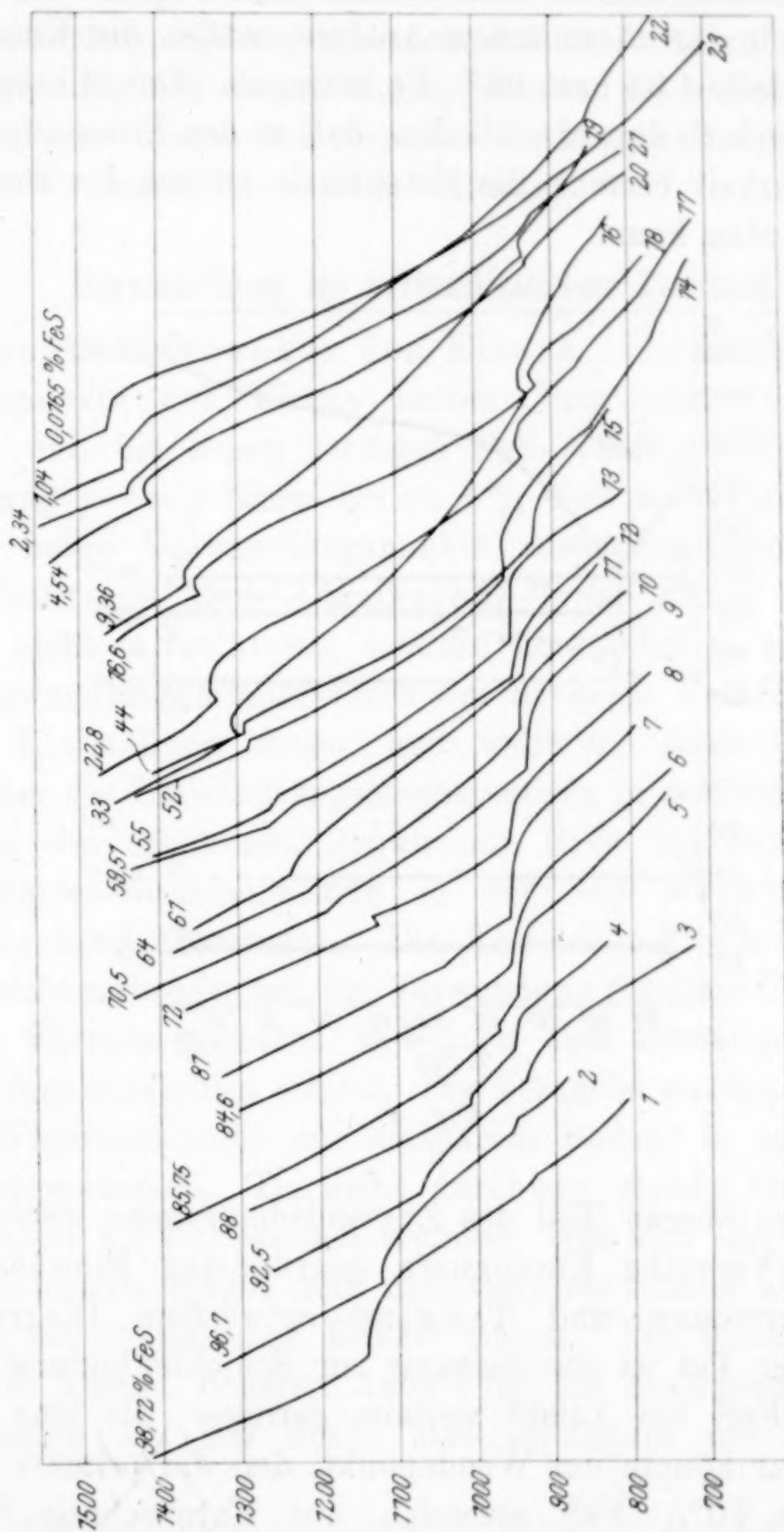


Fig. 3.

Die graphische Darstellung liefert das in Fig. 4 dargestellte Zustandsdiagramm mit der Schmelzkurve ACB , deren Minimum in C der eutektischen Konzentration 85% FeS und der eutektischen Temperatur 985° entspricht. Die Zeitdauer der eutektischen Kri-

stallisation hatte demgemäß bei der Schmelze mit 84.6% FeS das Maximum erreicht.

Die Lage des eutektischen Punktes stimmt sonach mit den Angaben von TREITSCHKE und TAMMANN und von FRIEDRICH gut überein. Nach der thermischen Analyse müßte die Konzentration der Grenzkristalle 1.04 bzw. 98% Fe betragen. Der mikrographische Befund läßt jedoch darauf schließen, daß an der Eisenseite praktisch keine Mischbarkeit besteht, die Eutektikale sonach bis zur Ordinate verlängert werden kann.

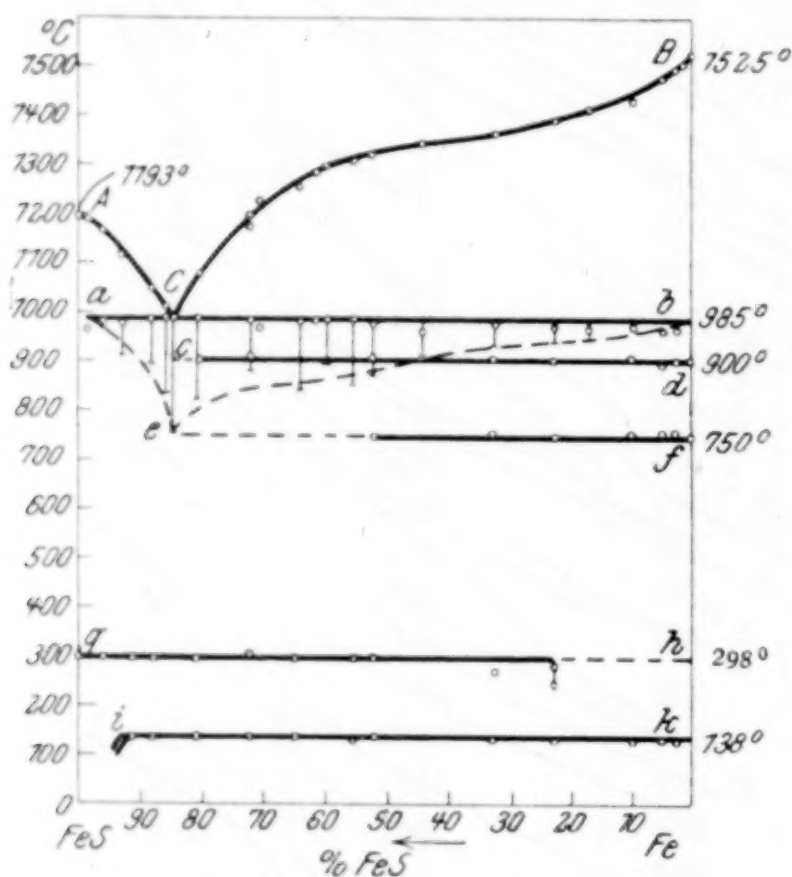


Fig. 4.

Durch den oberen Teil des Zustandsdiagramms werden die auf orientierende Versuche FRIEDRICHs gegründeten Einwände gegen das von TREITSCHKE und TAMMANN entworfene Diagramm bestätigt. In der Tat ist die Neigung zur Schichtenbildung zwischen 8 und 80% FeS bei 1400° weitaus geringer, als jene Forscher angeben. Zwar könnte der Wendepunkt, den die primäre Schmelzkurve bei ca. 50% FeS aufweist, auf Entmischung hindeuten, doch konnten wir in keiner Schmelze dieses Konzentrationsgebietes bei 1400° einen Haltepunkt beobachten, der bei teilweiser Nichtmischbarkeit unbedingt auftreten mußte (Kurven 9—17 Fig. 3). Auch konnten wir die Angaben von TREITSCHKE und TAMMANN nicht bestätigt finden, daß bei Schmelzen mit 10, 20 und 30% FeS bei

1345—1300° ein Kristallisationsintervall auftrete. Und ebenso wenig fand sich ein Anhalt für das Vorhandensein der Linie *fg* (Fig. 2), die bereits FRIEDRICH auf Materialverunreinigungen zurückgeführt hat.

Aus den mitgeteilten, mit reinen Ausgangsmaterialien angestellten Versuchen ergibt sich sonach, daß die Erstarrungsvorgänge im System FeS—Fe sich viel einfacher gestalten als bisher angenommen wurde, da der obere Teil des Zustandsdiagramms alle Merkmale des Typus V^a nach ROOZEBOOM aufweist.

Umwandlung im kristallisierten Zustand.

Umwandlungspunkte des Eisens. Hinsichtlich der Umwandlungspunkte des Eisens hatten TREITSCHKE und TAMMANN gefunden, daß bei einem geringen FeS-Gehalt die Temperatur der Umwandlung $\gamma \rightarrow \beta$ -Eisen bis zu 4% FeS soweit erniedrigt wird, daß hier beide Umwandlungspunkte zusammenfallen. Doch vermochte FRIEDRICH diese Angaben auf Grund seiner orientierenden Versuche nicht zu bestätigen, sondern fand lediglich eine Depression beider Umwandlungstemperaturen bei höherem FeS-Gehalt.

Zur Klarstellung dieser und weiterer, noch zu erörternder Fragen über die Umwandlungserscheinungen in dem System Fe—FeS haben wir die erhaltenen Reguli mit Hilfe der ROBERTS-AUSTENschen Kompensationsschaltung in der von HEYN¹ modifizierten Weise eingehend untersucht. Die Fe-reichen Legierungen wurden, weil sie leicht zerbröckelten, zur Verwendung für diese Untersuchungen in kleine Formen gegossen und nach dem einseitigen Abschleifen mit der Form zusammen erhitzt. Die Versuche wurden in einem elektrischen Widerstandsofen mit heizbarem Boden² in einer CO-Atmosphäre vorgenommen. Da nicht durchweg gleiche Gewichtsmengen des Materials benutzt werden konnten, läßt sich aus der Größe des Galvanometerausschlages kein unmittelbarer Schluß auf die relative Intensität der thermischen Effekte ziehen. Die thermischen Daten geben also keinen sicheren Anhalt für die Bestimmung derjenigen Konzentration an, bei denen das Maximum der Wärmetönung vorliegt.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 verzeichnet und die erhaltenen Kurven selbst in Fig. 5 wiedergegeben.

¹ I. Bericht über die mikroskopische Untersuchung der usw. Verhandlungen des Vereins für Gewerbefleiß Berlin, Nov. 1904.

² Zu beziehen durch „Verlabor“, Berlin C 19, Adlerstr. 7.

Daraus läßt sich ohne weiteres erkennen, daß das FeS auf die Lage der Umwandlungspunkte im Eisen keinen nachweisbaren Einfluß ausübt. Beide Umwandlungen ließen sich nacheinander und immer bei derselben Temperatur ebenso wie im praktisch reinen Eisen nachweisen. Von ihnen konnte die Umwandlung $\gamma \rightarrow \beta$ in den Kurven bis zu 81% FeS, diejenige für $\beta \rightarrow \alpha$ dagegen nur bis zu 52% nachgewiesen werden.

Tabelle 3.

Nr.	% FeS	% S	1.	2.	3.	4.
				Haltepunkt in °		
1	0.0165	0.006	902	749	—	—
2	2.34	0.85	901	759	—	130
3	4.54	1.65	891	757	—	130
4	9.40	3.42	911	753	—	130
5	22.80	8.29	901	748	246—86	130
6	33.00	12.00	905	754	268	130
7	52.00	18.90	909	748	298	136
8	55.00	20.00			298	130
9	65.00	23.62			298	135
10	72.00	26.18	911	—	303	133
11	81.00	29.43	901	743	293	135
12	89.00	32.40			293	133
13	91.00	33.06			290	
14	96.00	34.90			298	—
15	—	36.50			298	—

Diese Ergebnisse bestätigen die von FRIEDRICH gegen die Angaben von TREITSCHKE und TAMMANN geltend gemachten Vermutungen. Abweichend ist nur FRIEDRICH'S Beobachtung, daß beide Umwandlungspunkte mit steigendem FeS-Gehalt bis ca. 30° C sinken. Doch hat FRIEDRICH zu dieser Feststellung die üblichen Abkühlungskurven benutzt, welche so geringe Effekte, wie sie die Modifikationsänderungen des Eisens in Fe-ärmeren Legierungen begleiten, weniger zuverlässig wiedergegeben, als die mit Hilfe des Kompensationschaltung ermittelten Kurven.

Die Ergebnisse rechtfertigen aber auch nach dieser Richtung hin den Schluß, daß auf der Fe-Seite des Zustandsdiagramms keine Mischkristallbildung stattfindet.

Umwandlung bei 298°. — Die Kurven 4—15 Fig. 5 lassen bei 298° C ein namentlich bei den FeS-reichen Schmelzen deutlich ausge-

prägendes Maximum erkennen. Es findet sich sogar scheinbar unvermindert noch in einer Schmelze mit 36.5% S, die also wenig mehr S enthält, als der Verbindung FeS entspricht, während es mit sinkendem FeS-Gehalt an Intensität abnimmt. So ist es bei

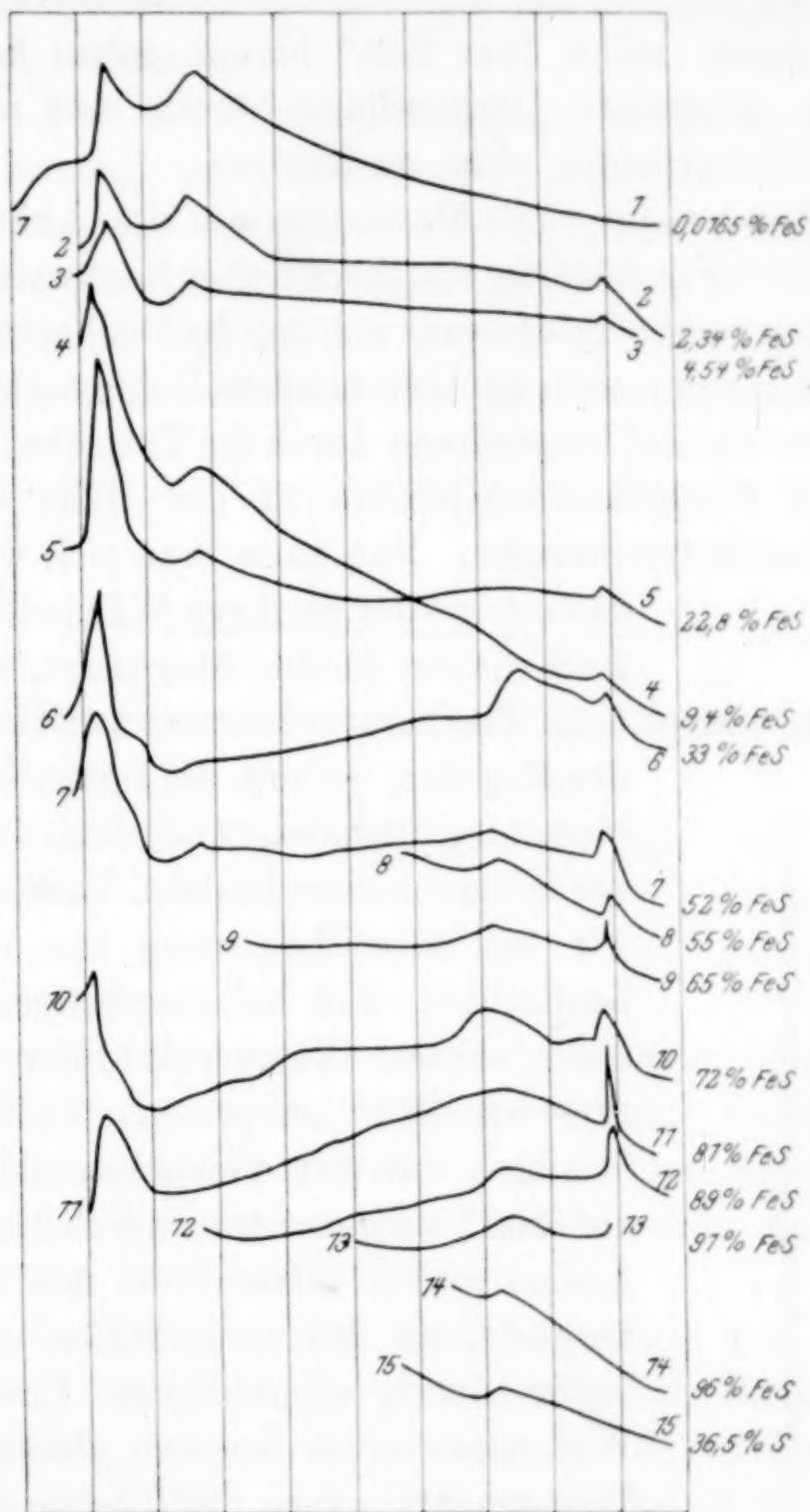


Fig. 5.

22.8% FeS bereits sehr flach, bei niedrigerem FeS-Gehalt verschwindet es ganz.

Wenn auch nicht festgestellt werden konnte, bei welcher Konzentration diese Wärmetönung ihr Maximum erreicht, so berechtigen diese Tatsachen doch zu der Annahme, daß sie von FeS ausgeht, und daß sie mit einer polymorphen Umwandlung dieses Kompo-

nenten zusammenhängt. Um so mehr als bereits LE CHATELIER und ZIEGLER aus dilatometrischen Versuchen den Schluß gezogen hatten, daß das FeS oberhalb 220° noch einen Modifikationsumschlag erleide. Der Nachweis dieser Umwandlung war diesen Forschern indessen nicht gelungen, weil sie zur Füllung des Dilatometers Öl verwendet hatten und damit nicht über 200° hinaus gehen konnten. Auch ließ sich die vermutete Umwandlung durch eine Änderung des elektrischen Widerstandes nicht nachweisen.

Das Vorhandensein eines Maximums auf den Abkühlungskurven bei ungefähr 300° (Fig. 5) dürfte als thermischer Nachweis dieser Modifikationsänderung gelten. Interessant war nun die Beobachtung, daß diese Umwandlung von einer nicht unbeträchtlichen Volumänderung begleitet ist. Wir wurden darauf hingewiesen durch die Tatsache, daß bei vielen Versuchen die Porzellanschmelzrohre in der Nähe von 450° mit hörbaren Geräusch zersprangen. Nun kann man sich wohl vorstellen,

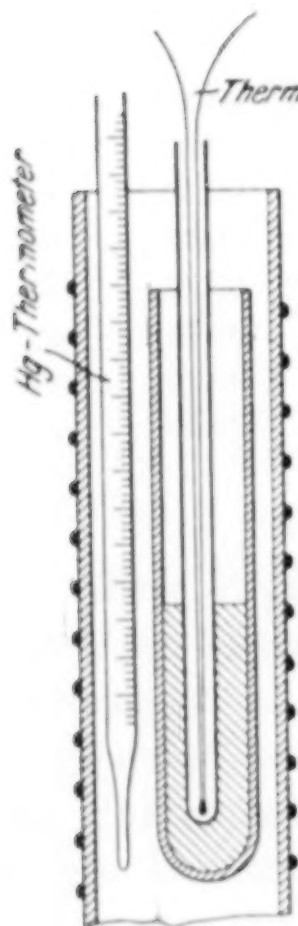


Fig. 6.

daß infolge der geringen Wärmeleitfähigkeit des FeS wie der Sulfide überhaupt, eine beträchtliche Temperaturdifferenz zwischen dem Innern des Regulus, wo sich die Lötstelle des Thermoelementes befindet, und dem äußeren Rande des Schmelzrohres besteht. Tatsächlich konnten wir bei einer Legierung von ca. 60% FeS beobachten, daß bei sorgfältiger Vermeidung einer solchen Temperaturdifferenz das Rohr erst bei 300° zersprang. Zu diesem Zweck brachten wir das Versuchsmaterial in einen auf 600° vorgeheizten, durch Bewickeln eines 3 cm weiten Glasrohres mit Nickelindraht hergestellten Widerstandsofen (Fig. 6), und ließen durch allmähliches Einschalten von Widerständen so langsam abkühlen, daß die Temperaturangaben des Thermoelementes mit denen eines Quecksilberthermometers, das sich zwischen Schmelzrohr und Stromwandung befand, in Übereinstimmung befand.

Die Art der Volumänderung wurde durch dilatometrische Versuche ermittelt. Zur Füllung des Dilatometergefäßes eignete sich am besten Quecksilber. Eine Legierung mit 75% FeS wurde in die Kugel eines leeren Thermometergefäßes eingeschmolzen, und dieses in der gewöhnlichen Weise mit Hg gefüllt. Da sich der Ausdehnungs-

koeffizient mit der Temperatur nur unbedeutend ändert,¹ so müssen plötzlich auftretende Längenänderungen des Hg-Fadens auf Volumänderung der Legierung zurückzuführen sein. An einem blinden Versuch wurde zunächst festgestellt, daß Unregelmäßigkeiten in der Längenänderung des Hg-Fadens erst nahe dem Siedepunkt, bei 330°, auftreten.

Das so mit FeS beschickte Dilatometer wurde zu wiederholten Malen der Erhitzung und Abkühlung unterworfen und von 5 zu 5° die Temperatur und der Stand des Hg-Meniskus abgelesen.

Dabei zeigte sich, daß zwischen 280° und 325° die Längenänderung abweichend und größer war als bei den übrigen Temperaturen. Das Maximum schwankte bei den verschiedenen Versuchen

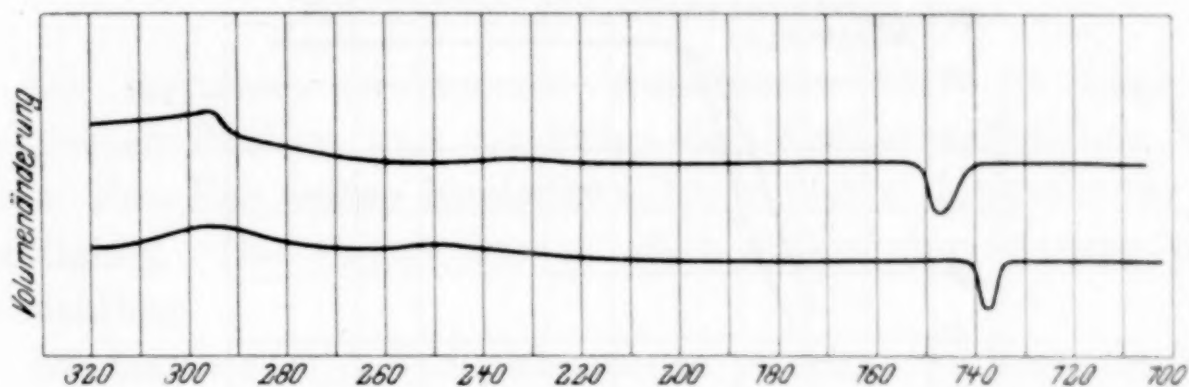


Fig. 7.

zwischen 290° und 320°, konnte aber, da bei sehr hoher Erhitzung der Faden reißt, nicht weiter verfolgt werden. Durch Erhitzung unter Anwendung eines Überdruckes von 1 Atm. ließen sich 340° ohne Abreißen des Fadens erreichen, doch wurde auch hier das Maximum zwischen 300° und 315° gefunden.

Durch starke Verminderung der Erhitzungs- und Abkühlungsgeschwindigkeit (3° pro Minute) wurden schließlich übereinstimmende Resultate gefunden, wonach das Maximum bei Erhitzung wie bei Abkühlung bei 295—300° liegt. Dieser Befund steht im Einklang mit dem thermisch gefundenen Umwandlungspunkt bei 298° C. Aus den Änderungen, die in Fig. 7 in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur graphisch dargestellt sind, ergibt sich, daß die Umwand-

¹ Nach LEONHARD (LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-chem. Tabellen) beträgt der Ausdehnungskoeffizient des Hg bei

0—100°	0.00018092
100—200°	0.00018094
200—300°	0.00018129

lung des FeS bei 298° unter beträchtlicher Kontraktion bei der Abkühlung verläuft, woraus sich somit auch das Springen des Schmelzrohres erklärt.

Umwandlung bei 130° . — Die dilatometrischen Versuche lassen gleichzeitig erkennen, daß die schon durch LE CHATELIER und ZIEGLER festgestellte Umwandlung des Schwefeleisens in der Nähe von 130° mit einer plötzlichen Ausdehnung bei der Abkühlung verbunden ist und bestätigen die diesbezüglichen Ermittlungen von TREITSCHKE und TAMMANN. Daß sie in unseren Kurven Fig. 7

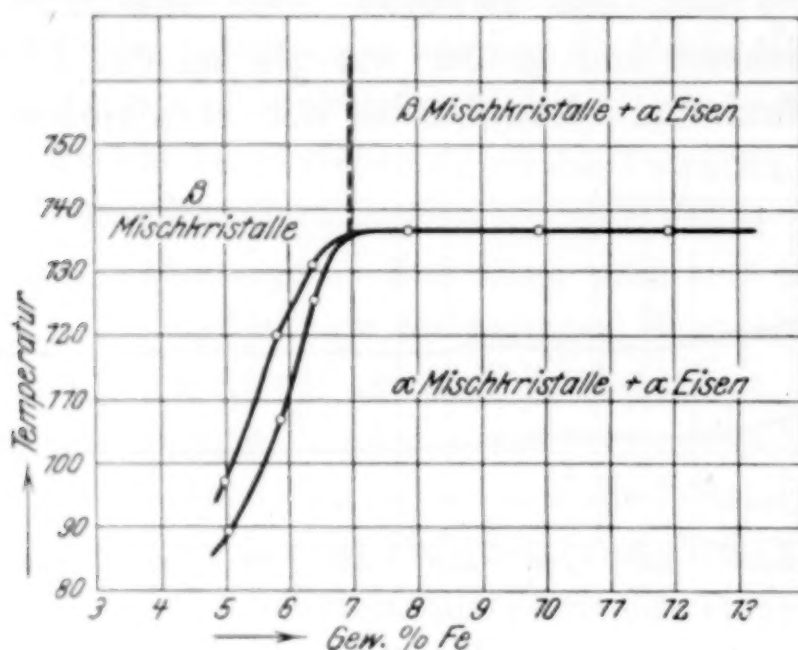


Fig. 8.

mit steigender Temperatur erst bei $145\text{--}150^{\circ}$ auftritt, erklärt sich aus der relativ schnellen Erhitzung, bei der Abkühlung liegt sie zwischen 140° und 136° .

Das betreffende Maximum der Kurven (Fig. 5) findet sich bei allen Schmelzen von $2.34\text{--}91\%$ FeS. Bei 96% Fe ist es nicht mehr nachweisbar, auch in der Schmelze mit 36.5% S war es nicht vorhanden. Eingehende Versuche über diese Wärmetönung sind von RINNE und BÖKE¹ angestellt worden. Danach bilden Fe und FeS bei 138° Mischkristalle mit maximal 7% Fe, die bei dieser Temperatur einen Modifikationsumschlag erleiden. „Fe-ärmere Mischkristalle besitzen eine niedrigere Umwandlungstemperatur. Es tritt ein Umwandlungsintervall auf, und die Modifikationsänderung zeigt mehr und mehr Verzögerung, bis sie ganz ausbleibt. Danach besitzen die zusammengehörigen Umwandlungslinien bei 7% Fe ein Maximum, das mit der Grenze der Mischkristallbildung

¹ Z. anorg. Chem. 53 (1907), 338.

bei 130° nahe zusammenfällt“ (Fig. 8). Da diese Resultate unter den denkbar günstigsten Versuchsbedingungen erzielt und durch unsere Versuche bestätigt werden konnten, sind sie in das in Fig. 4 dargestellte Diagramm direkt übernommen worden.

Auf die bei 138° stattfindende Umwandlung des FeS bzw. der Mischkristalle mit 7% Fe ist die bekannte Minderwertigkeit des FeS-haltigen Eisens bei gewöhnlicher Temperatur zurückzuführen. TREITSCHKE und TAMMANN gelang der Nachweis, daß in einer genügend dicken Eisenhülle eingeschlossene FeS-Partikelchen bei Zimmertemperatur einen Druck bis nahe an 3000 Atm. auf ihre Umgebung ausüben können.

Mikroskopische Untersuchung.

Die thermisch gewonnenen Aufschlüsse über die Lage des eutektischen Punktes und die Frage der Mischkristallbildung beim System Fe—FeS finden durch die mikroskopische Untersuchung ihre Bestätigung. Das Gefüge war in allen Fällen ohne Ätzung deutlich sichtbar.

Die bis zu 84.6% FeS vorhandenen primären Fe-Kristalle, deren Anteil am Gesamtgefüge folgerichtig mit steigendem FeS-Gehalt der Legierungen abnimmt (Taf. III u. IV, Fig. 1—9) liegen in das eutektische Gemisch eingebettet und finden sich darin teilweise in Form wohlausgebildeter Dendriten (Taf. III, Fig. 6, 7, 8). Oberhalb 84.6% FeS erscheinen primäre Kristalle von FeS von wenig ausgeprägter Kristallstruktur in dem gleichen Eutektikum (Taf. IV Fig. 10, 13). Die Fig. 10 u. 11 (Taf. IV) zeigen in 90- bzw. 150facher Vergrößerung das bei 985° erstarrende Eutektikum selbst des Regulus mit 84.6% FeS.

Bei den FeS-ärmeren Legierungen von 95% FeS abwärts waren die Bestandteile der eutektischen Grundmasse nicht mehr deutlich differenziert, letztere schienen vielmehr ein homogenes Gemisch darzustellen (Taf. III, Fig. 1—5, 7). Durch Erhitzen von Material mit 9.4 und 65% FeS bis über 985° und 6stündige Abkühlung gelang es uns nicht, eine Differenzierung ihrer Bestandteile zu erreichen. Das hätte aber sicher erfolgen müssen, wenn ZIEGLERS Annahme richtig wäre, wonach die scheinbare homogene Masse dem Sorbit der Eisenkohlenstofflegierungen an die Seite zu stellen wäre.

Dagegen wiesen schon LE CHATELIER und ZIEGLER darauf hin, daß die kleinen, im spröden FeS lagernden Eisenkörner des Eutek-

tikums vermutlich beim Polieren herausspringen. Wie Fig. 13 u. 14 (Taf. IV) zeigen, neigen diese Körner zu Anhäufungen. In allen Bildern sind, abgesehen von größeren rundlichen Hohlräumen, die auf Gasblasen zurückzuführen sind, kleine Löcher im Eutektikum als dunkle Punkte zu erkennen (Taf. III u. IV, Fig. 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 15), die man sich durch Herausspringen von Fe-Körnern entstanden denken kann. Unter Berücksichtigung dessen ist es bei einem Gehalt des Eutektikums von nur 15% Fe erklärlich, daß bei Gefügebildern, wo der Anteil des Eutektikums eine gewisse Grenze nicht überschreitet, Fe-Teilchen im Eutektikum kaum mehr zu erkennen sind. Die eutektische Grundmasse läßt sich hier fast ausschließlich in Gestalt rundlicher Flecke auch in der FeS-ärmsten der untersuchten Schmelzen mit 1.04% noch erkennen. ZIEGLER vermochte ihr Vorhandensein sogar noch bei 0.08% FeS nachzuweisen. Ob und bis zu welcher Grenze das Eisen FeS in Lösung zu halten vermag, dürfte mikroskopisch schwer festzustellen sein. Wir sind jedoch auf Grund der thermischen Untersuchungen zu der Annahme berechtigt, daß praktisch keine Mischbarkeit auf der Fe-Seite besteht, daß also die Eutektikale bis zur Fe-Koordinate durchgezogen werden kann.

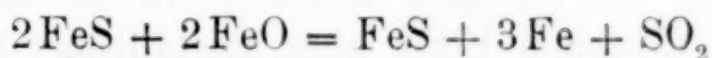
Nach TREITSCHKE und TAMMANN, welche die kleinen rundlichen Einschlüsse als von der Zersetzung FeS-haltiger Mischkristalle herrührend ansehen, ist zwischen 0 und 4% FeS kein Eutektikum mehr vorhanden. Dagegen spricht, abgesehen von dem erwähnten mikrographischen Befund, die Tatsache, daß sich in den oben dargestellten Kurven noch bei 2.34% FeS die eutektische Kristallisation thermisch angedeutet findet. Wäre die Annahme von TREITSCHKE und TAMMANN richtig, die kleinen rundlichen Flecke als Zerfallsprodukte zu deuten, die sich bei der Bildung von β -Eisen abgeschieden haben, so müßten sie beim Exponieren der Legierung auf eine oberhalb der Umwandlung gelegene Temperatur wieder in Lösung gehen. Wie wir jedoch durch Abschrecken einer auf 1600° erhitzten und bis 950° bzw. 965°, 1150° langsam abgekühlten Schmelze mit 1.5% FeS feststellen konnten, waren die Punkte auch nach dieser Behandlung in gleicher Weise wie vorher zu beobachten. Als Zerfallsprodukte müßten sich die kleinen Flecken übrigens auch in den FeS-reichen Schmelzen vorfinden, was durch den mikrographischen Befund nicht bestätigt wird. Denn schon bei 22% FeS läßt sich nicht ein einziger dieser Punkte mehr nachweisen. Dieselben dürften also kaum mit der Bildung des β -Eisens in Zu-

sammenhang gebracht, sondern als letzte Reste des Eutektikums angesehen werden.

Einfluß des Sauerstoffs auf Kleingefüge.

In Legierungen mit 64 und 74% FeS, sowie in einigen anderen Versuchsschmelzen, die ohne Schutz vor Oxydation im Heraeusofen geglüht wurden, fand sich außer den erwähnten Strukturbestandteilen noch ein dritter vor, der sich über das Fe—FeS-Eutektikum netzartig ausbreitet (Taf. III, Fig. 7). Es lag die Vermutung nahe, daß dieses Eutektikum mit drei Bestandteilen mit dem von LE CHATELIER und ZIEGLER im Handelsschwefeleisen beobachteten identisch sei, das seinem chemischen Charakter nach aus FeS und O besteht, dessen genaue Zusammensetzung aber noch unbekannt ist. Es sei im nachstehenden als Fe—S—O-Eutektikum bezeichnet.

Im Handelsschwefeleisen fanden wir diese Struktur nicht gut ausgebildet. Durch Zusammenschmelzen von 15 g desselben mit 1.5 g Fe₃O₄, wobei die eutektische Kristallisation auf 950° herabgedrückt wurde, ergab sich aber deutlich ausgeprägt Lamellarstruktur, wie sie von ZIEGLER beschrieben wurde. Durch Vergrößerung des Fe₃O₄-Zusatzes auf 3.5 und 7 g pro 15 g Schwefeleisen wurde jedoch die Menge der fremden Bestandteile nur unbedeutend vergrößert, dagegen erschienen jetzt Ferritkristalle. Dieser Befund scheint auf Vorgänge bei höheren Temperaturen hinzudeuten, die nach ZIEGLER der Gleichung



entsprechen.

Um die Aufnahme des O näher zu verfolgen wurden Materialproben von 1.5—96% FeS im Heraeusofen bei Gegenwart von Luft bis 600, 900 und 1000° erhitzt und langsam erkalten gelassen. In allen Fällen hatte sich aus dem binären das Fe—S—O-Eutektikum gebildet, und zwar um so vollständiger, je höher die Proben erhitzt worden waren. Fig. 15 (Taf. IV) zeigt ein auf 900° erhitztes Stück mit 9.36% FeS. Die rundlich, homogen erscheinenden Körner in dem netzartig sich ausbreitenden Eutektikum sind die Reste des Fe—FeS-Eutektikums. Fig. 14 (Taf. IV) stammt von einer Schmelze mit 55% FeS, die bis 1000°, also über die eutektische Temperatur erhitzt und danach sehr langsam abgekühlt wurde. In der Randzone war das binäre vollständig in das O-haltige Eutektikum übergegangen.

Fig. 14 (Taf. IV) stellt den Übergang der äußeren Zone nach der Mitte dar. Im oberen Teil des Bildes sind noch Flächen des binären Eutektikums vorhanden, während im unteren Teil das O-haltige Eutektikum neben Ferritkörnern auftritt. Die Einzelbestandteile des neuen Eutektikums lassen sich in Fig. 16 (Taf. IV) besonders gut erkennen. LE CHATELIER und ZIEGLER halten den neben dem FeS darin vorhandenen graugefärbten Bestandteil für ein Eutektikum zwischen Fe und seinem Oxyd, dessen Elemente für die mikroskopische Untersuchung zu fein sind, oder eine feste Lösung von Fe und Fe-Oxyden. Tatsächlich scheinen die Resultate von S. HILPERT und J. BEYER¹ auf das Vorliegen fester Lösungen zwischen FeO und Fe₂O₃ hinzudeuten, und es ist nicht ausgeschlossen, daß wir es hier mit dieser festen Lösung zu tun haben.

Die Erscheinung des durch S hervorgerufenen Rotbruchs im Eisen läßt sich durch die geschilderte Aufnahme von Sauerstoff in das binäre Eutektikum Fe—FeS zwanglos erklären.² Diese O-Aufnahme macht auch die Tatsache verständlich, daß Rotbruch im O-haltigen wie im S-haltigen Eisen in ganz gleicher Weise auftritt. Und noch andere praktische Erfahrungen werden hierdurch dem Verständnis näher gerückt. So ist bekannt, daß das Eisen, ohne rotbrüchig zu werden, mehr S enthalten kann, je höher sein Mn-Gehalt ist. Daß wir Eisen mittels Mangan entschwefeln können, verdanken wir der größeren Affinität des Mangans zu Schwefel. Das Schwefelmangan steigt als primäres Erstarrungsprodukt in hochgeköhlten Eisensorten an die Oberfläche des flüssigen Metalls, wo es von der Schlacke gelöst wird. In C-armem Eisen aber kristallisiert letzteres primär, das MnS findet sich daher im schmiedbaren Eisen in Form feinkristallinischer Einschlüsse vor. Das MnS hat aber nicht dieselben Eigenschaften wie das Eutektikum FeS—Fe, den O aufzunehmen, und daher kommt für den Rotbruch auch nur der an Fe gebundene S in Betracht. In ähnlicher Weise läßt sich auch erklären, daß ein reichlicher Zusatz von Al und Si den Rotbruch des S-haltigen Eisens, obgleich dieser im Grunde von O herrührt, nicht beseitigen kann, denn der Sauerstoff, der den Rotbruch bei Ab-

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 44, 1608—1619.

² Diese Erklärung des Rotbruchs ist von E. BECKER an anderer Stelle (Stahl u. Eisen 1912, 1017) eingehender behandelt, aus dessen Dissertation (Verlag „Stahleisen“, Düsseldorf) und die Redaktion die Bildstöcke zu vorliegender Publikation bereitwilligst zur Verfügung stellte.

wesenheit von S veranlaßt, gelangt erst beim Schmieden selbst ins Eisen hinein.

Zusammenfassung.

1. Das Zustandsdiagramm des Systems Fe—FeS wurde neu bearbeitet. In seinem oberen Teil nähert es sich dem Typus V^a nach ROOZEBOOM.

2. Auf der Fe-Seite ist das System praktisch mischkristallfrei.

3. Die Lage des Umwandlungspunktes im Eisen wird durch FeS nicht beeinflußt.

4. Eine bisher unbekannte, bei der Abkühlung mit Kontraktion verbundene Umwandlung des FeS wurde bei 298° thermisch und dilatometrisch nachgewiesen.

5. Die Umwandlung bei 138° wurde in der von RINNE und BÖKE gegebenen Form bestätigt gefunden.

6. Der Rotbruch in schwefelhaltigem Eisen ist auf die Einwanderung von O in das Eutektikum Fe—FeS zurückzuführen.

Berlin, Metallogr. Labor. der Kgl. Bergakademie.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Juni 1912.

Nachtrag zur Abhandlung von F. M. JAEGER und J. B. MENKE,
Zeitschrift für anorganische Chemie, Bd. 75, Heft 3.

Zu dieser Abhandlung kann noch folgendes hinzugefügt werden: Von den tellurreichen Gemischen kann man in offenen Gefäßen den Schmelzpunkt nur bestimmen, wenn sie nicht mehr als ungefähr 70 % Tellur enthalten. Bei jodreicheren Gemischen entweicht Jod und man erhält ebenfalls unsichere Daten.

So wurde bei einer, ungefähr 70 % Tellur enthaltenden Mischung nach einmaligem Erhitzen 347° und 160° als erster und zweiter Erstarrungspunkt gefunden, ein zweites Mal aber 360° und 160°, was auf einen Jodverlust zurückzuführen ist.

Von den Gemischen mit sehr viel Jod kann man in offenen Gefäßen ebensowenig den ersten Erstarrungspunkt bestimmen, weil hier die Masse zu sieden anfängt (Dreiphasengleichgewicht beim Atmosphärendruck), nur läßt sich die eutektische Temperatur noch in den Erhitzungskurven wiederfinden.

So siedet ein Gemisch mit 2.5 % Tellur bei 186.6°, eines mit 5 % Tellur bei 188°, während reines Jod bei 184.35° siedet.

Ebensowenig läßt sich der Schmelzpunkt der Verbindung TeJ_4 im offenen Gefäß bestimmen, weil dieselbe dabei dissoziiert.

Erhitzt man sie in einem Kohlensäurestrom, so zerfällt sie zum größten Teil in Jod und Tellur, während das übrige TeJ_4 unverändert sublimiert. Das spez. Gew. des TeJ_4 bei 75° ergab sich zu: $D_{15}^4 = 8.403$.

Dies TeJ_4 war aus Tellursäure und Jodwasserstoff bereitet und enthielt kein überschüssiges Jod.

Groningen, Anorg.-chem. Laboratorium der Reichsuniversität.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Juli 1912.

Die Gasmineralisatoren im Magma.

Theoretischer Teil. II. Mitteilung.

Von

PAUL NIGGLI.

Mit 15 Figuren im Text.

In einer ersten¹ orientierenden Mitteilung wurden einige Erscheinungen besprochen, die in einem ternären System stattfinden, wenn zwei der binären Systeme vom Typus Äther—Anthrachinon sind, und im dritten binären System eine lückenlose Reihe von Mischkristallen möglich ist. Diese zweite Mitteilung bezweckt vorerst ein tieferes Eindringen in die, in einem solchen System sich abspielenden, Vorgänge. Ich durfte mich bei Ableitung dieser etwas komplizierten Beziehungen der liebenswürdigen und hochgeschätzten Mit Hilfe von Herrn Prof. Dr. A. SMITS erfreuen.

In der ersten Mitteilung sind die ternären ζ -Projektionen für jeweiligen bestimmte Temperaturen und Drucke unter der Voraussetzung abgeleitet werden, daß bei einem Wertepaar $P_n T_n$ zugleich eine ganze Reihe von ternären Lösungen die kritischen Erscheinungen aufweisen. Diese vereinfachende Annahme hatte zur Folge, daß die Gebiete Gas + flüssige Lösung durch einfache „kritische Linien“ getrennt wurden.

In Wirklichkeit wird, wie schon in der ersten Mitteilung dargelegt wurde, im allgemeinen jeweiligen nur eine ternäre oder binäre Lösung die kritischen Erscheinungen aufweisen. Daraus folgt,² daß die Felder für Gas und Lösung nur in einem Punkt unmittelbar zusammenstoßen, im übrigen schiebt sich ein heterogenes Feld (Gas + Lösung) ein.

Unter Berücksichtigung dieses Umstandes wird z. B. Fig. 8 der ersten Mitteilung (l. c. S. 168) zu folgendem Diagramm (Fig. 1).

Im System $A-C$ zeigt gerade die gesättigte Lösung n die kritischen Erscheinungen. Bei demselben $P_3 T_3$ sind keine anderen Lösungen im kritischen Zustand. Infolgedessen müssen wir an

¹ Z. anorg. Chem. 75 (1912), 161.

² Siehe auch erste Mitteilung 75 (1912), 171.

Stelle der einfachen Linie on (Fig. 8, I. Mitteil.) den Zweiphasenstreifen no_1o_2 zeichnen, der die Koexistenz von Dampf + Lösung angibt (mit Lösung wird im folgenden ohne näheres Attribut stets

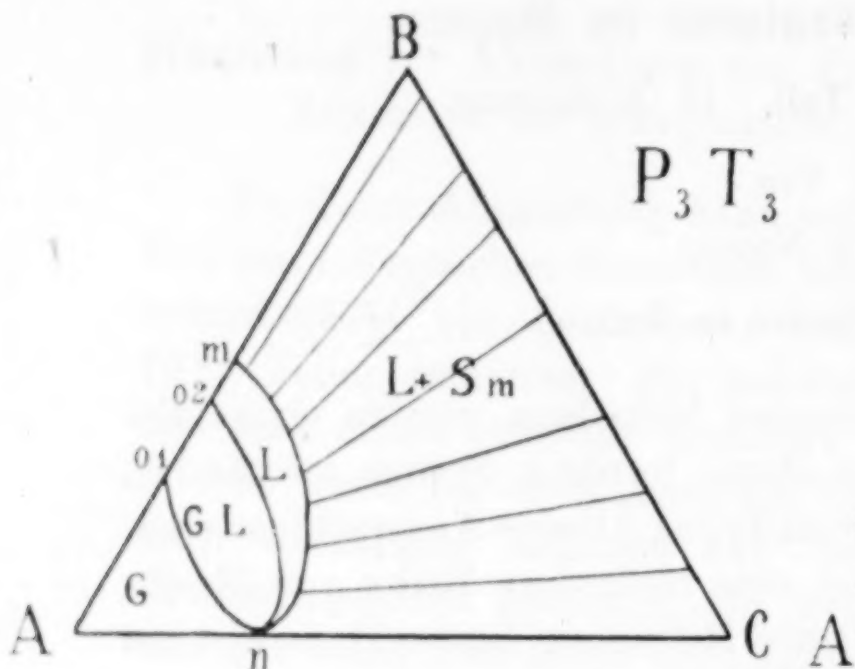


Fig. 1.

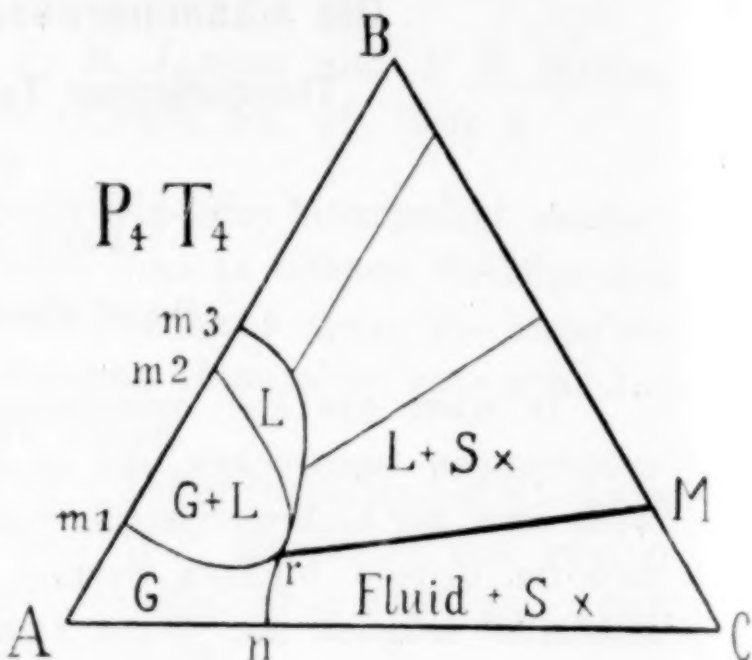


Fig. 2.

die flüssige Lösung verstanden). Dieser Zweiphasenstreifen kann unter Umständen, wenn die kritischen Drücke der verschiedenen

ungesättigten Lösungen nicht sehr verschieden sind, schmal sein, wird sich aber nie in eine bloße Linie zusammenziehen lassen.

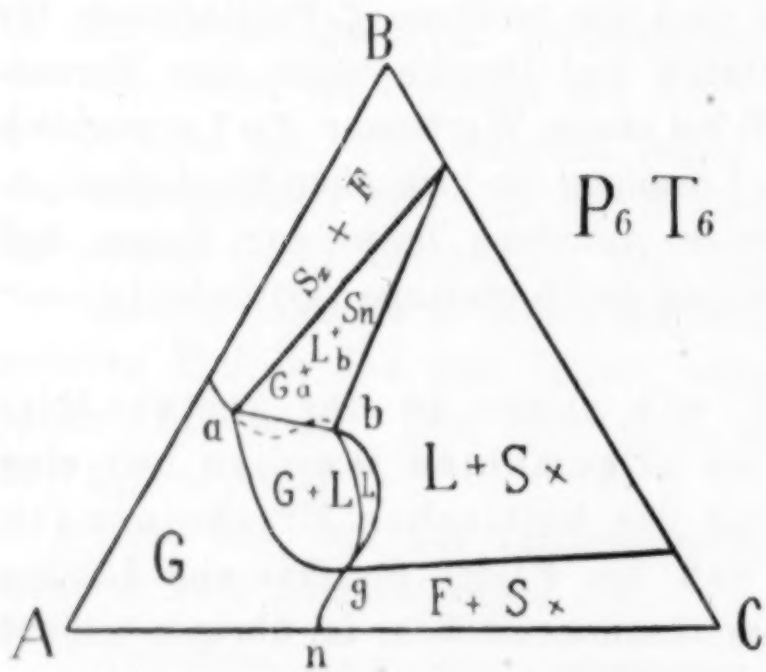


Fig. 3.

Ebenso erhalten wir statt der Fig. 9 (I. Mittlg. S. 168) folgendes Diagramm (Fig. 2). Die ternäre Lösung r , die gerade für einen Mischkristall M gesättigt ist, zeigt die kritischen Erscheinungen. Wiederum tritt an Stelle

der einfachen Linie rm das Zweiphasengebiet rm_1m_2 .

Die Fig. 11 der ersten Mitteilung wird, wenn der Druck des kritischen Punktes q , unterhalb des Druckes des metastabilen kritischen Punktes im System AB und oberhalb desjenigen im System AC liegt, zu folgendem Diagramm (Fig. 3). Statt der

Linie $q_1 q_2$ finden wir das Zweiphasenfeld $g_1 a b$. Die Lösung g_1 zeigt die kritischen Erscheinungen, sie ist an einem Mischkristall l gesättigt. In dem Gebiet $a b n$ koexistieren Mischkristalle $n + \text{Gas}(a) + \text{Lösung}(b)$.

In welcher Weise sich auch die Figuren 7, 12 und 13 der ersten Mitteilung ändern, wenn wir die dort gemachten Voraus-

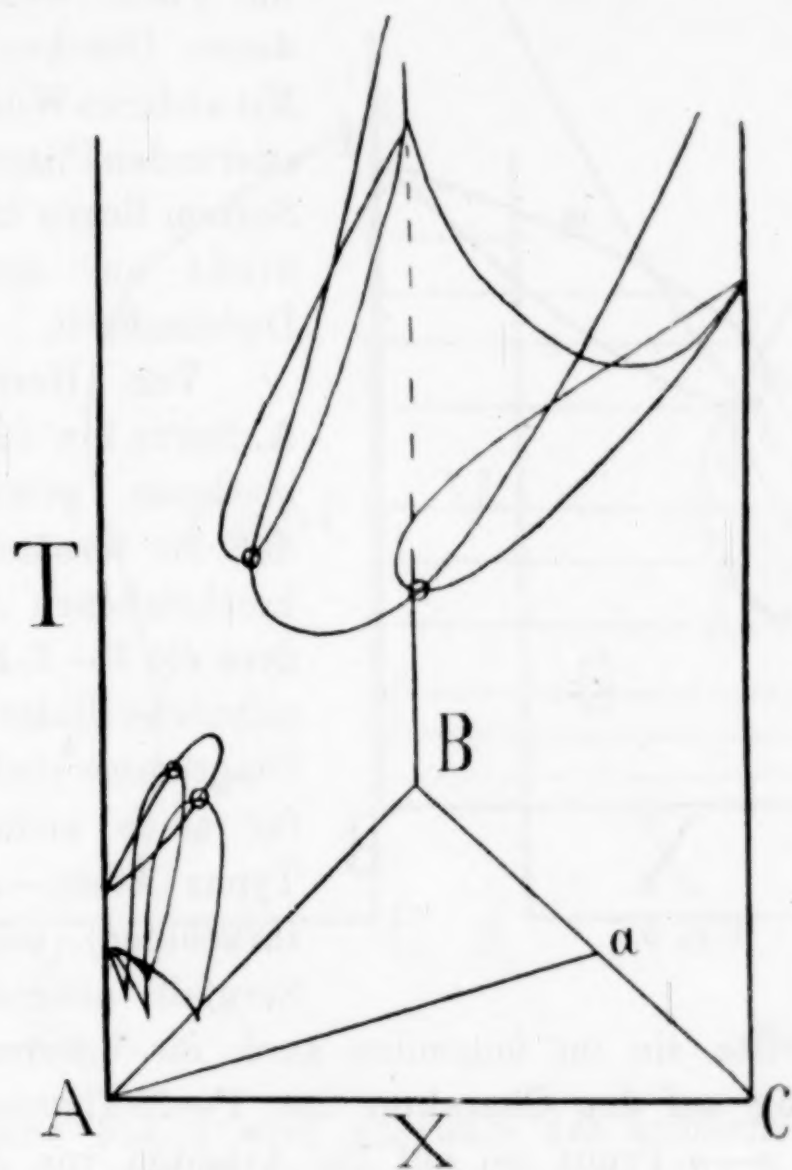


Fig. 4.

setzungen fallen lassen, wird nach der Interpretation der obigen drei Figuren leicht abzuleiten sein.

Die Fig. 14 der ersten Mitteilung stellt eine ternäre $T-X$ -Projektion dar. Der Übersichtlichkeit wegen ist die Projektionsfläche für die gesättigten Dämpfe dort weggelassen worden. Die vollständigere Fig. 14 würde daher von folgender Gestalt sein (Fig. 4).

Die $T-X$ -Projektion in einem binären System vom Typus Äther—Anthrachinon ist nach A. SMITS von folgender Gestalt (Fig. 5). qrd ist die Kurve für die gesättigten Lösungen. qmd ist die Kurve für die gesättigten Dämpfe. Unterhalb p ist ebenfalls ce_1p die

einem Punkt, Dampf und Lösung haben die gleiche Zusammensetzung und das gleiche Molekularvolumen (kritischer Punkt).

Im Abschnitt fbc koexistieren festes (B) und gesättigte Gase, im Abschnitt efg festes (B) und gesättigte Lösungen. Bf stellt ja das Molekularvolumen von festem (B), Bc das Volumen des an B gesättigten Dampfes dar. bc und eg sind Teile einer kontinuierlichen Kurve, deren metastabiler Teil gestrichelt gezeichnet ist.

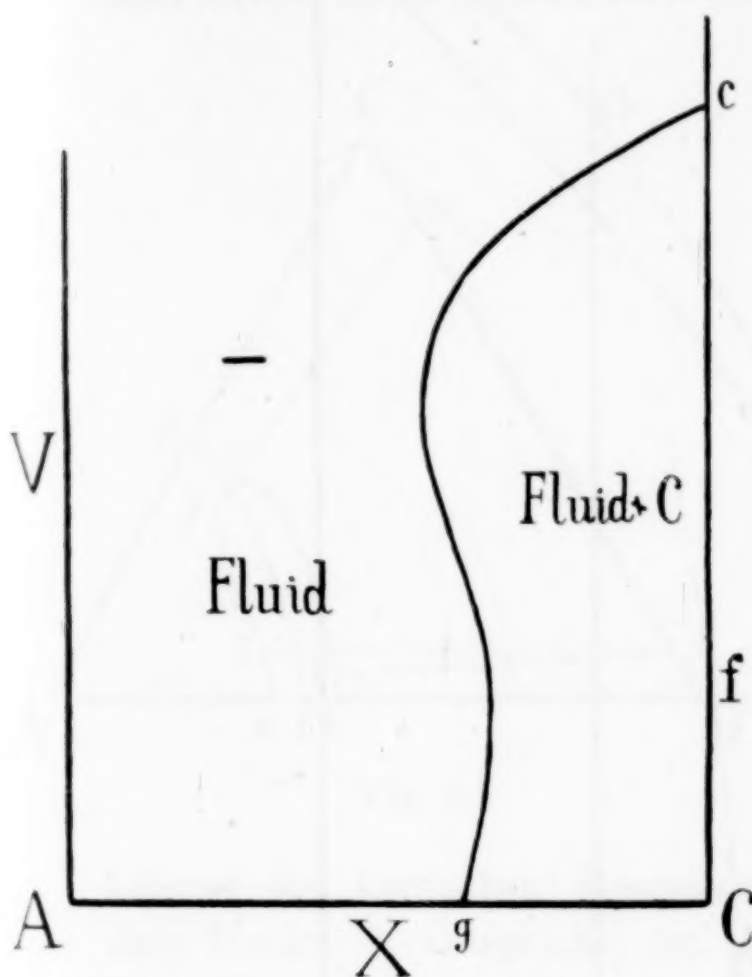


Fig. 6.

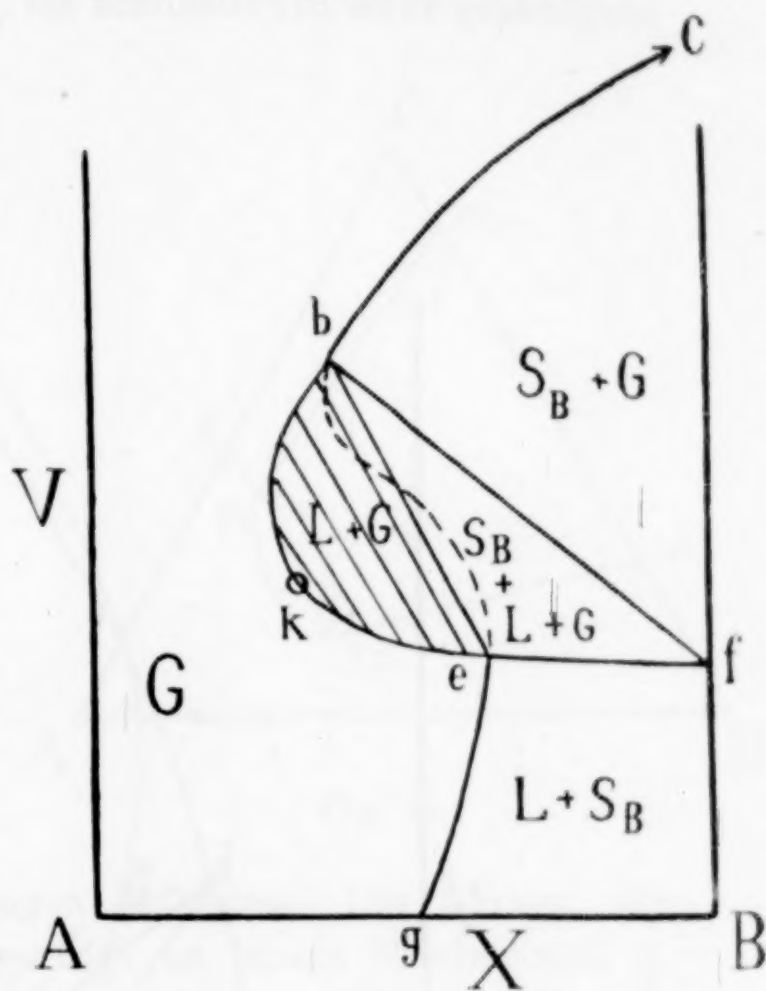


Fig. 7.

Aus einer Fig. 7 wird oberhalb des kritischen Endpunktes p und unterhalb q eine Fig. 6. Das heterogene Gebiet Gas + Lösung ist verschwunden, wir finden nur noch eine kontinuierliche Kurve eg . Betrachten wir nun die Fig. 8 (die metastabilen Kurven sind weggelassen).

Der Übersicht halber sind alle Kurven im Innern des Prisma gestrichelt gezeichnet, die auf den drei Seitenflächen ganz ausgezogen. Auf der Fläche $AB-V$ finden wir die Fig. 7, auf der Seitenfläche $AC-V$ die Fig. 6.

$f_1 f_2$ gibt die molekularen Volumina von Mischkristallen $C_n B_m$. Denken wir uns das binäre System AB vorhanden und fügen wir nun etwas C hinzu. Dann werden wir immer noch unterhalb des kritischen Endpunktes dieses Gemisches sein. Ein ganz ähnliches

Diagramm wird Geltung haben, wie das Diagramm Fig. 5, resp. das auf der Seitenfläche AB . Allein die Punkte bef (in diesem Falle $g_1 l_1 f_n$) liegen nicht mehr in einer senkrecht gestellten Ebene, die

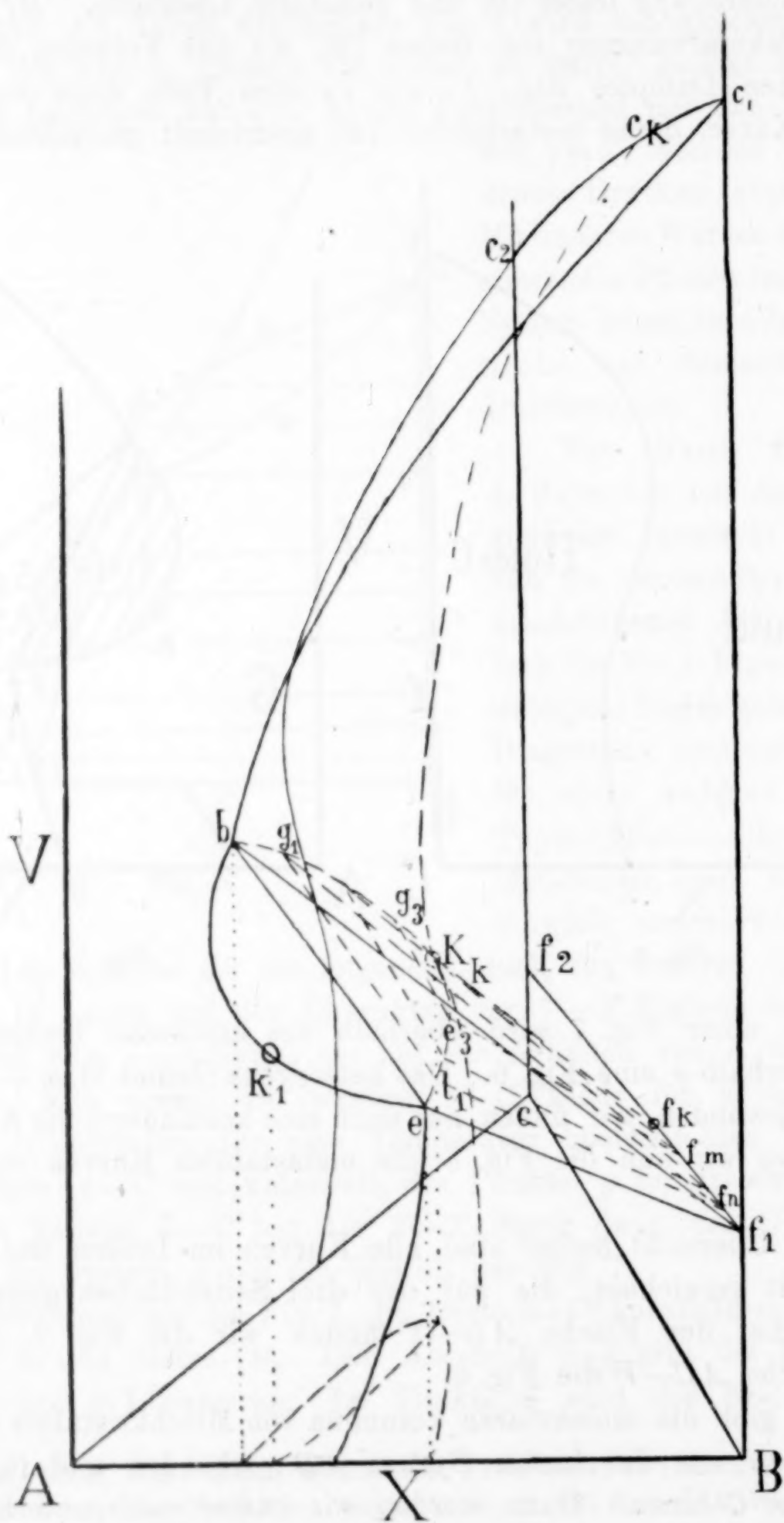


Fig. 8.

durch A geht. Ja nicht einmal zwei der drei Punkte liegen in der gleichen Ebene eines konstanten Mischungsverhältnisses $B:C$. Das heißt, der mit festem Mischkristall f_n und Lösung l_1 koexistierende Dampf g_1 besitzt ein anderes Verhältnis $B:C$, als die Lösung und als der Mischkristall. Fügen wir noch mehr C hinzu, so bleibt die Erscheinung vorerst dieselbe. Da aber im System AC bei der angenommenen Temperatur keine Flüssigkeit stabil ist, müssen g und l immer näher zusammentreten, bis schließlich in einer gesättigten

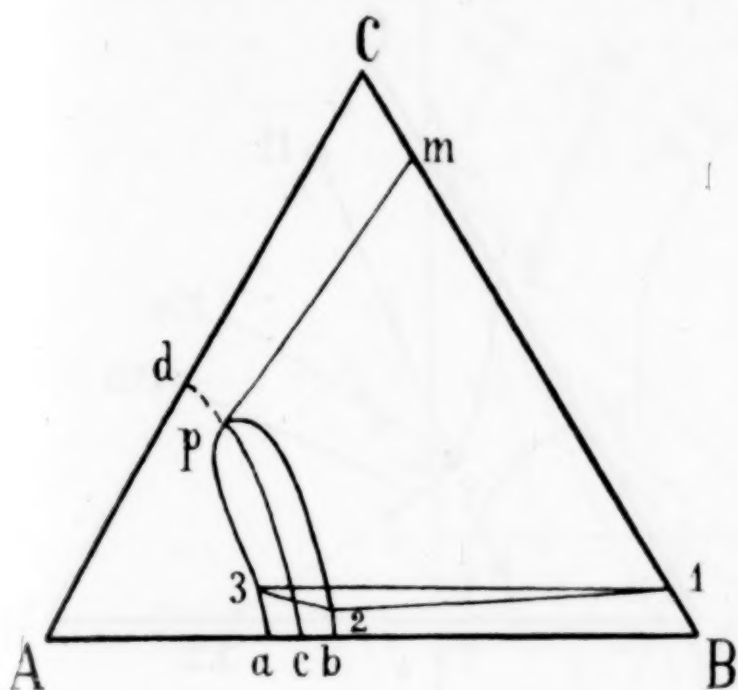


Fig. 9.

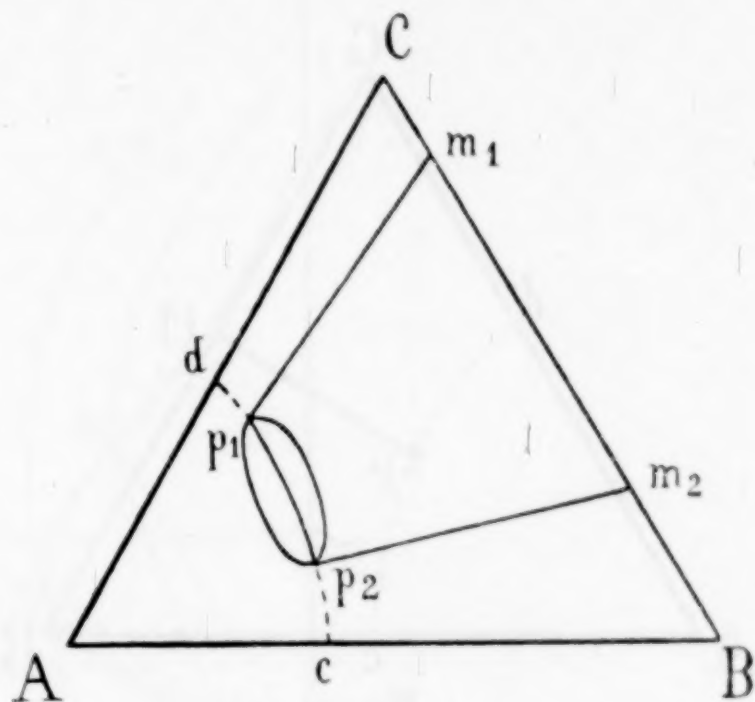


Fig. 10.

Lösung die kritischen Erscheinungen auftreten. Die Lösung, die dem Punkte k_k entspricht, ist gesättigt an einem Mischkristall f_k . Von K_1 bis K_k sind es ungesättigte Lösungen, die die kritischen Erscheinungen aufweisen, sie liegen auf der Kurve $K_1 K_k$. Projiziert man diese ternäre $V-X$ -Figur auf die Fläche ABC , so erhält man die folgende Darstellung (Fig. 9). Die Kurve abp ist die Projektion der Kurve $bg_1 K_k l_1 e$, cp ist die Projektion der Kurve $K_1 K_k$. Im Gebiet außerhalb p ist die kritische Kurve metastabil, d. h. nur übersättigte Lösungen können die kritischen Erscheinungen aufweisen. Die ternäre gesättigte Lösung, die im kritischen Zustand ist, koexistiert mit dem Mischkristall m . Zwischen m und B gibt es für jeden Mischkristall eine Lösung und einen Dampf, die mit ihm gleichzeitig koexistieren. Diese drei Phasen haben zum Beispiel eine Lage zueinander wie 1, 2 und 3. ap ist ja die Kurve für die gesättigten Dämpfe, bp die Kurve für gesättigte Lösungen.

Fragen wir uns nun was geschieht, wenn wir die Temperatur erhöhen. Nach der Voraussetzung, wie sie in der ersten Mitteilung

gemacht wurde, zeigt das System AB seinen kritischen Endpunkt vor der letzten ternären Lösung. Es werden somit die Punkte a und b immer näher zusammentreten, rascher als z. B. 2 und 3. So erhalten wir für eine Temperatur etwas höher als die kritische Temperatur der gesättigten Lösung von B in A folgende $V-X$ -Projektion (Fig. 10).

Zwei gesättigte Lösungen p_1 und p_2 sind im kritischen Zustand natürlich mit verschiedenem kritischen Druck). Sie sind gesättigt

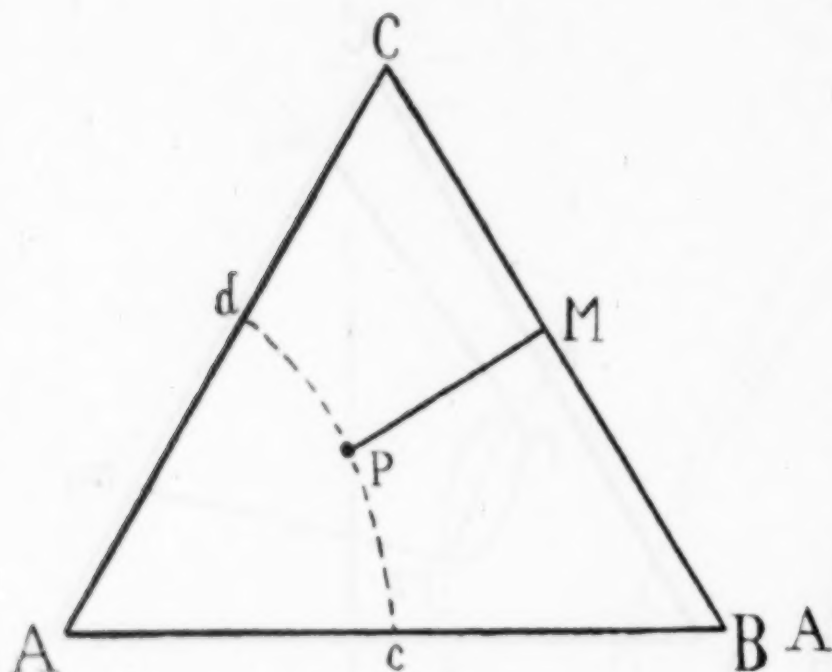


Fig. 11.

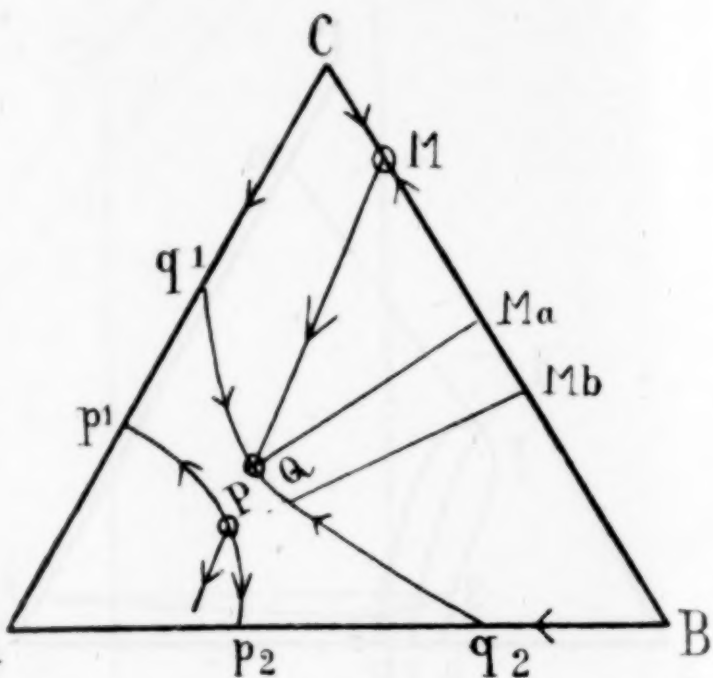


Fig. 12.

am Mischkristall m_1 resp. m_2 . Für Mischkristalle zwischen m_1 und m_2 koexistieren wieder je ein Dampf und eine Lösung gleichzeitig. Ihre Lage zueinander ist ähnlich, wie die in Fig. 9 gezeichnete. Zwischen p_1 und p_2 zeigen ungesättigte Lösungen die kritischen Erscheinungen, dp_1 und cp_2 sind metastabile Kurventeile. Bei weiterer Temperatursteigerung schrumpft die geschlossene Kurve p_1p_2 immer mehr zusammen, bis schließlich die zwei kritischen Endpunkte zusammenfallen. Nach der Voraussetzung, daß das Minimum der Mischkristallkurve sich auch vollständig ins ternäre Gebiet fortsetze, wird hierbei die Zusammensetzung der Lösung an B und C dieselbe sein wie im koexistierenden Mischkristall. Man erhält somit die Fig. 11.

Bei noch höherer Temperatur befindet man sich vollständig im Gebiet Fluid + Fest. Die kritische Kurve ist durchwegs metastabil. Erst bei einer viel höheren Temperatur wird ein neuer ternärer kritischer Endpunkt Q entstehen. Auch dieser möge wiederum mit einem Mischkristall von gleicher Zusammensetzung

koexistieren (dieser Mischkristall kann aber verschieden von dem in P sein).

Bei weiterer Temperaturerhöhung treten in inverser Reihenfolge die gleichen Erscheinungen auf, wie wir sie vorhin studiert haben. Es entsteht vorerst ein geschlossenes Gebiet Gas + Lösung mit zwei kritischen Endpunkten q_1 und q_2 . Diese seien gesättigt an Mischkristallen n_1 resp. n_2 . Dann gibt es für jeden Mischkristall

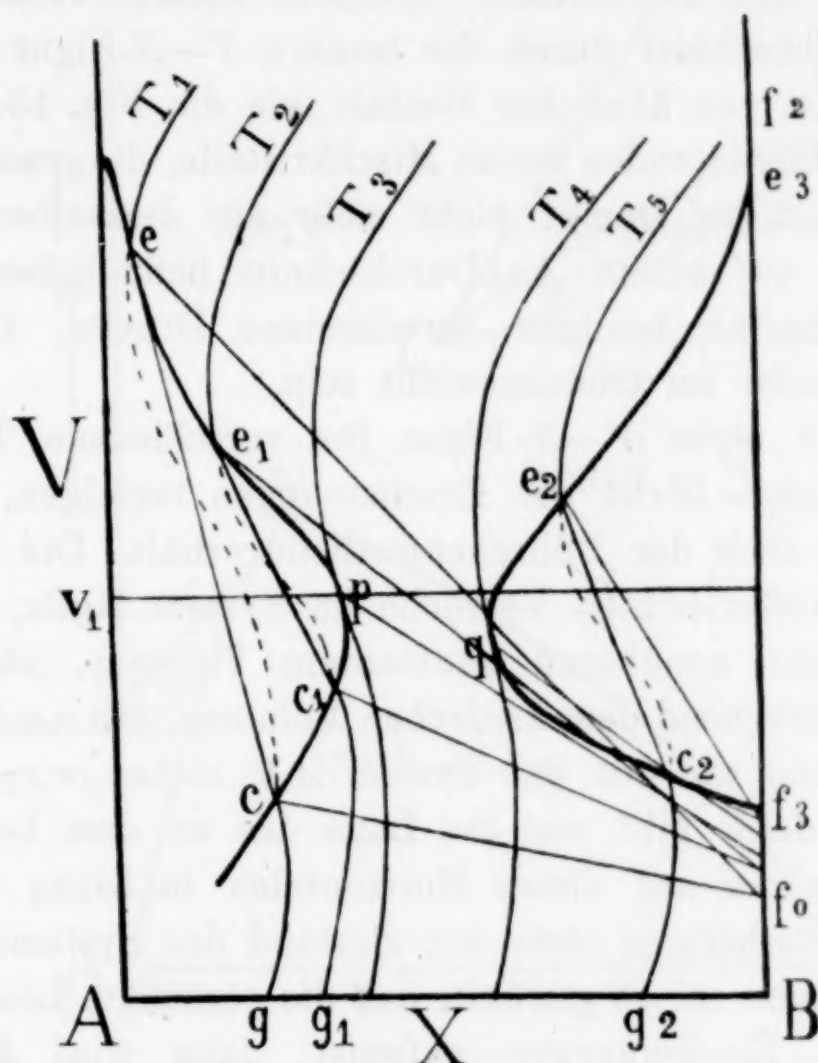


Fig. 13.

zwischen n_1 und n_2 je eine Lösung und einen Dampf von differenter Zusammensetzung, mit denen er koexistieren kann usw.

Wenn wir in einem $A-B-C$ -Dreieck die Projektionen aller kritischen Endpunkte p und q eintragen, so erhalten wir die Fig. 12.

P und Q sind die kritischen Maximum- und Minimum-Endpunkte. Ma und Mb sind die mit ihnen koexistierenden Mischkristalle. M entspricht dem Minimum in der Schmelzkurve BC . Die Linie MQP zeigt somit die Verschiebung dieses Minimums mit zunehmendem Gehalt an A . Die Pfeile zeigen gegen fallende Temperatur hin. Ein solches Diagramm findet sich schon als Projektion

auf die Grundfläche in der Fig. 14 der ersten Mitteilung. Betrachten wir jetzt einen $(V-T)-X$ -Durchschnitt. Die binäre $V-X$ -Figur des Typus Äther—Anthrachinon ist für variable Temperaturen von A. SMITS abgeleitet worden. Fig. 13 stellt sie dar.

Eine Reihe von Isothermen sind gezeichnet, die die Gestalt der Figg. 6 und 7 haben. Die Kurven epc und e_3qc_2 sind die $V-X$ -Kurven für gesättigte Lösungen und Dämpfe bei sich verändernder Temperatur. Die Nodenlinien verbinden koexistierende Phasen.

Ein Durchschnitt durch die ternäre $V-X$ -Figur bei variabler Temperatur ist von ähnlicher Gestalt wie die Fig. 13. Allein nun liegen die koexistierenden festen Mischkristalle, die gesättigte Lösung und der gesättigte Dampf nicht mehr auf demselben Aa -Durchschnitt. Die auf einem Aa -Durchschnitt befindlichen Phasen der gleichen Isotherme besitzen verschiedene Drucke, können daher nicht miteinander im Gleichgewicht sein.

An Hand einer $V-X$ -Figur für verschiedene Temperaturen lassen sich auch leicht die Erscheinungen verfolgen, welche man experimentell nach der Röhrchenmethode erhält. Die in der ersten Mitteilung veröffentlichten Versuche im System $HgBr_2-HgJ_2-SO_2$ sind solche mit annähernd konstantem Volumen, nämlich einem Volumen entsprechend dem kritischen Volumen, das zu den p -Punkten gehört. Denken wir uns das System AB , ziehen wir durch p eine Horizontale, dann gibt uns die Lage des zu dem betreffenden X gehörigen Punktes auf dieser Horizontalen in bezug auf die entsprechenden Isothermen stets den Zustand des Systemes an.

Das Volumen sei so gewählt, daß die gesättigte Lösung p gerade die kritischen Erscheinungen aufweist; dann wird das Volumen im Hinblick auf den zweiten kritischen Endpunkt q zu groß sein, d. h. wenn beim Erhitzen zum zweiten Male Flüssigkeit auftritt, so hat diese eine andere Zusammensetzung als der damit koexistierende Dampf. Folgendes Diagramm resultiert (Fig. 14).

Zwei Gebiete existieren, in denen nebeneinander drei Phasen vorkommen, nämlich das geschlossene Kurvengebiet LM und der Abschnitt ORN . Ebenso haben wir zwei Gebiete, die die Koexistenz zwischen Gas und Lösung angeben. Gehen wir von der Zusammensetzung X_1 aus. Dann koexistieren bei einer Temperatur T_1 Gas + Lösung + festes (B). Die Zusammensetzung der Gasphase und Flüssigkeitsphase sind nicht etwa durch die das Dreiphasengebiet begrenzenden Kurven gegeben. Das System X_1 wird sich z. B. bei der Temperatur T_1 spalten in festes B , Lösung von der Zusammen-

setzung l und Dampf von der Zusammensetzung d . Alle Zusammensetzungen auf der Linie dlb , die im Dreiphasengebiet liegen, werden die gleiche Dampfphase d und die flüssige Phase l geben, variabel sind nur die Mengenverhältnisse zwischen den drei Phasen.

So erhalten wir von M ausgehend eine (gestrichelt gezeichnete) Kurve für die gesättigten Lösungen ($Ml l_1$) und eine Kurve für die gesättigten Dämpfe (MdL). Punkt L entspricht nicht dem Punkt q ,

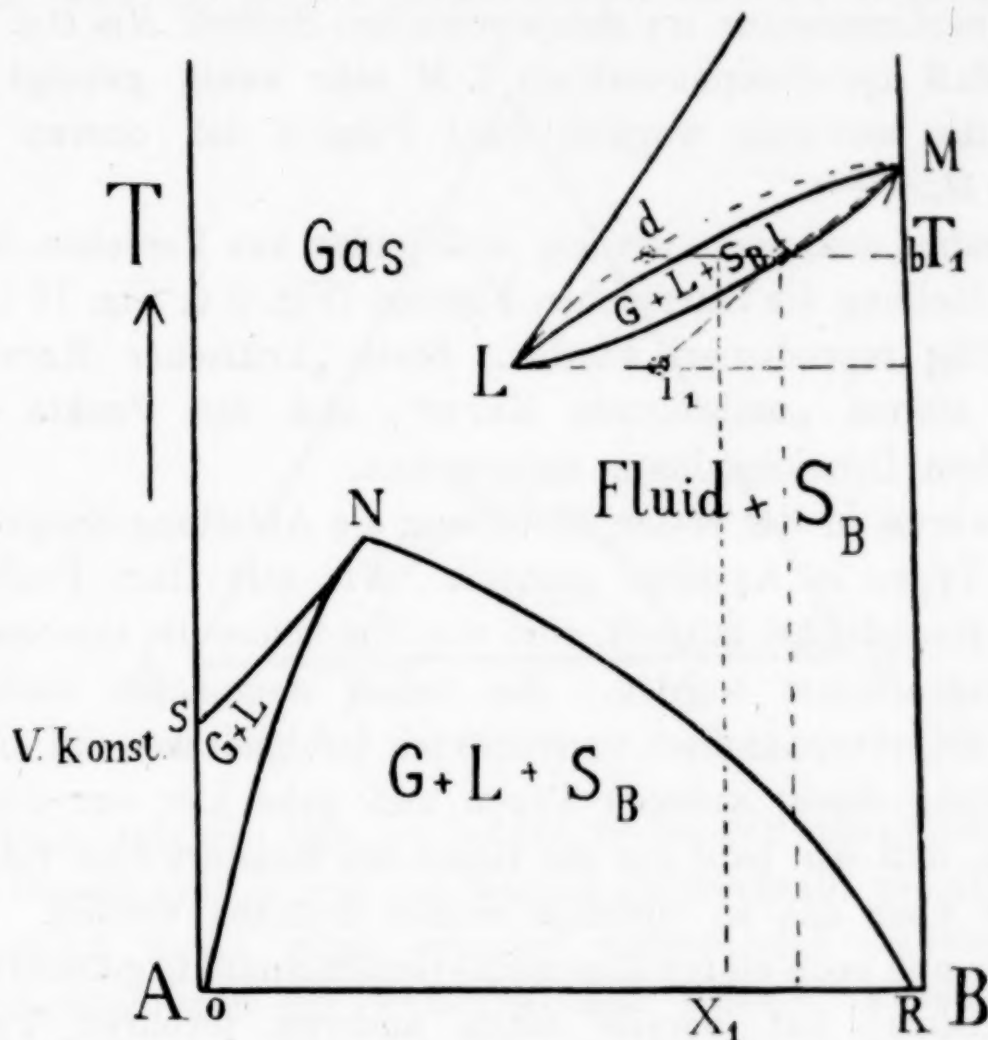


Fig. 14.

da das Volumen zu groß ist. Während daher der Dampf in L gerade eine Zusammensetzung hat, die dem Punkt L entspricht, erscheint bei etwas $[B]$ -Überschuß sofort eine Lösung von verschiedener Zusammensetzung l_1 . Wird das Volumen so gewählt, daß der kritische Endpunkt q erreicht wird, so endet auch die Kurve Ml in L . Ziehen wir eine ternäre T — X -Figur für ein konstantes Volumen in Betracht, so werden Schnitte durch A ähnliche Figuren ergeben, nur liegen jetzt wiederum die koexistierenden Phasen in verschiedenen Durchschnitten.

Die Fig. 14 kann wie schon gesagt auch in ausgezeichneter Weise dazu dienen, unsere experimentellen Daten der ersten Mitteilung zu veranschaulichen. Wir studierten ja die Erscheinungen für ein an-

nähernd konstantes Volumen, entsprechend dem kritischen Volumen der Punkte p . Dieses Volumen war viel zu groß, als daß kritische Erscheinungen gesättigter q -Lösungen auftreten konnten. Die Lösung, die zum zweiten Male auftrat, hatte eine ganz andere Zusammensetzung als der koexistierende Dampf. Das heißt der Punkt l_1 lag nahe der B -Achse. Die Temperatur, oberhalb welcher nur noch Dampf und Lösung koexistierte, war jeweilen wenig unterhalb der Erstarrungstemperatur im entsprechenden System $BmCn$. Das bedeutet, daß das Dreiphasenblatt LM sehr wenig geneigt ist. Die Punkte, die bestimmt wurden, sind Punkte der oberen Schmelzfläche LM .

Erwähnt muß noch werden, daß leider aus Versehen in unserer ersten Mitteilung die SMITSSchen Figuren (Fig. 2 u. Fig. 15 l. c.) nicht ganz richtig reproduziert wurden. Statt „kritischer Kurve“ sollte richtiger stehen „umhüllende Kurve“, und die Punkte p und q müssen dem Druckmaximum entsprechen.

Es wurde in der ersten Mitteilung die Ableitung einiger anderer ternärer Typen in Aussicht gestellt. Wie mir Herr Professor Dr. A. SMITS freundlichst mitteilt, sind von ihm schon die interessantesten Fälle ausgearbeitet worden. Sie sollen demnächst veröffentlicht werden. Selbstverständlich verzichte ich infolgedessen auf die weitere Ausarbeitung dieser anderen Typen und gebe hier nur der Freude Ausdruck, daß wir bald aus der Hand des Meisters eine vollständige Übersicht über das so wichtige Gebiet erhalten werden. Es seien daher hier nur noch einige allgemeine Gesichtspunkte geltend gemacht.

A. SMITS¹ hat bereits einen anderen ternären Typus beschrieben, nämlich das ternäre System Alkohol—Äther—Anthrachinon. Äther—Anthrachinon ist vom p — q -Typus. Die dritte Substanz (Alkohol) gibt weder mit Äther noch mit Anthrachinon kritische Endpunkte p und q , und sie ist mit beiden anderen Komponenten in allen Verhältnissen mischbar. Durch Zusatz von Äther rücken daher die kritischen Endpunkte p und q immer näher zusammen und endigen schließlich in einem ternären kritischen Endpunkt. So erhält man, entsprechend unserer Fig. 12 folgende Projektion (Fig. 15). Denken wir uns nun, daß in AC auch zwei kritische Endpunkte auftreten, daß aber bei Zusatz von B die Löslichkeit viel größer werde, so daß die Punkte p_1 und q_1 bald in einem ternären

¹ A. SMITS, „On critical endpoints in ternary systems“, Kon. Akad. Wetenschappen Amsterd. Proc. Sept. 1910, S. 342 ff.

Endpunkte endigen. Dasselbe sei im System AB der Fall, wenn man C hinzufügt. Dann gehen sowohl von der Seite AB wie von AC zwei geschlossene Kurven pKq aus; und man sieht leicht ein, daß unser besprochener Typus dann resultiert, wenn beide pKq -Kurven sich schneiden.

Von unserer Seite wurde mit der Untersuchung solcher Systeme begonnen, weil sie in der Mineralogie und Petrographie eine

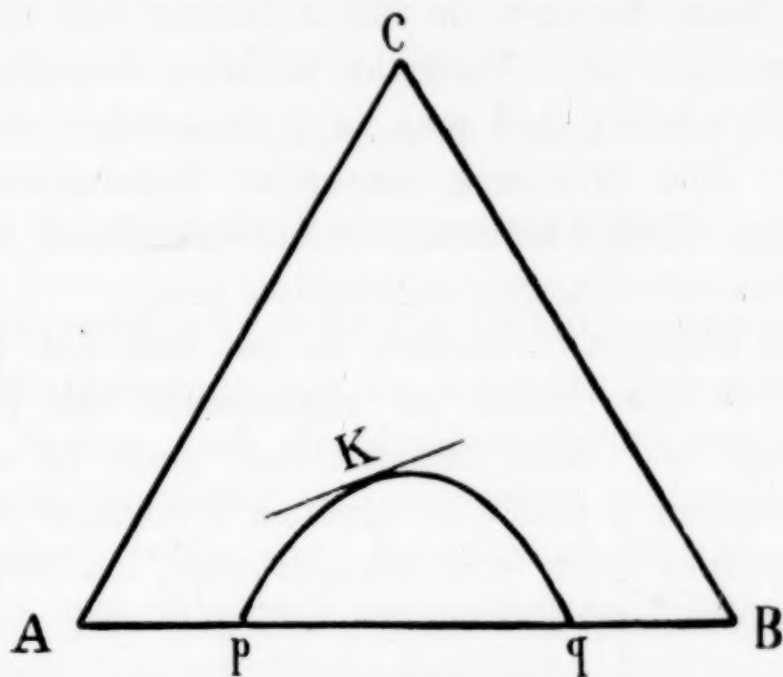


Fig. 15.

große Rolle spielen. Es ist in der ersten Mitteilung insbesondere auf die Gasmineralisatoren im Magma aufmerksam gemacht worden. Im Anschluß daran möge erinnert werden, daß insbesondere die Bildungsbedingungen der wasserhaltigen Silikate, soweit Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur des reinen Wassers in Betracht kommen, von diesen Gesichtspunkten aus in Angriff genommen werden müssen (ebenso fluorhaltige usw.). A. SMITS hat bereits einige theoretische Fälle abgeleitet (Literatur, siehe 1. Mitteil.). Nach E. BAUR¹ wurden in geschlossenen Gefäßen bei 450° (also über der kritischen Temperatur des Wassers) in dem System H_2O , SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O z. B. erhalten:

Kaliumfaujasit	$2.5 SiO_2 \cdot AlO_2 K \cdot 1 H_2O$
Pyrophyllit	$SiO_2 \cdot AlO_2 H$
Kaliumnephelinhydrat	$SiO_2 \cdot AlO_2 K \cdot H_2O$
Muskowit.	$3 SiO_2 \cdot AlO_2 K \cdot 2 AlO_2 H$

E. BAUR führte amorphes SiO_2 und amorphes $AlO_2 K$ in eine Bombe, die ungefähr zu $\frac{1}{3}$ mit Wasser gefüllt wurde. Dabei ent-

¹ E. BAUR, *Z. anorg. Chem.* 72 (1911), 119 ff.

stehen, je nach den Mengenverhältnissen, in Mikrokriställchen die obigen wasserhaltigen Mineralien, resp. auch Orthoklas und Quarz. Die Versuche zeigten, daß man es nicht mit einer gemeinsamen Auskristallisation aus einer Lösung zu tun hat, sondern im großen und ganzen mit einer Umwandlung des Bodenkörpers. Wenn aber sehr viel Alkalien vorhanden sind, erhält man keine Kristalle, es bleibt eine viel Wasser absorbiert behaltende, gelartige Masse zurück. Ich hatte in diesem Sommer im Laboratorium von Herrn Prof. Dr. E. BAUR Gelegenheit seine Versuche in einer bestimmten Richtung fortzusetzen. Es scheint, daß man bei Anwesenheit von viel Alkalien auch bei 450° eine Mischung amorpher Substanzen mit Wasser neben Dampf hat. (Dabei können, wie die veränderten Farben zeigen, neue Absorptionsverbindungen entstanden sein.)

Sind wenig Alkalien vorhanden, so hat man bei 450° nur noch feste Substanz + Gas, wobei im allgemeinen die Löslichkeit im Gas noch gering ist. Man befindet sich dann in einem Gebiet, ähnlich dem zwischen p und q in binären Systemen. Natürlich sind die Verhältnisse hier noch viel komplizierter, da neben amorphen Substanzen neugebildete Kristallverbindungen vorkommen und vorläufig, um gewisse Mineralsynthesen zu erlangen, nur Systeme mit mehreren Komponenten untersucht wurden.

Immerhin scheint aus den Versuchen hervorzugehen, daß die alkalireichen Silikatsysteme mit Wasser oberhalb dessen kritischer Temperatur einem anderen Typus angehören als die RO -Silikate oder alkaliärmeren Alumosilikate.

Es mag hierbei, unter allem Vorbehalt, darauf hingewiesen werden, daß viele Petrographen, wie z. B. A. MICHEL-LEVY und R. A. DALY alkalireichen Mineralisatoren eine große Rolle bei der Differentiation im Magma zuschreiben.

Zürich, Min.-Petr. Institut der eidg. Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juli 1912.

Experimentelle Untersuchungen über Kristallisationsgeschwindigkeit und Kristallisationsvermögen von Silikaten.

Von

ERWIN KITTL.

Mit 5 Figuren im Text.

I. Kristallisationsgeschwindigkeit.

Einleitung und frühere Untersuchungen.

Aus der Erscheinung, daß die Kristalle Polyeder sind, folgert TAMMANN den Beweis, daß die Geschwindigkeit der Kristallisation von der Richtung abhängig ist, also eine vektorielle Eigenschaft ist.¹ Die lineare Größe der Kristallisationsgeschwindigkeit ergibt sich durch den Abstand der einzelnen Flächen von einem Symmetriezentrum (bei schwebend gebildeten Kristallen) oder durch den Abstand einer Fläche von einem Ausgangspunkt des Wachstums. Die Normale auf die Kristallfläche vom Symmetriezentrum gibt die jeweilige Richtung der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit an.

Von G. TAMMANN² wird nun auch eine sogenannte räumliche Kristallisationsgeschwindigkeit erwähnt, welcher die Eigenschaft eines Vektors nicht zukommt. G. TAMMANN vergleicht hier die Volumänderung der kristallisierten Masse und der Schmelze. Diese Kristallisationsgeschwindigkeit hängt jedoch nicht nur von der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit, sondern auch von der Anzahl der Kristallisationszentren, ihrer Lage, somit auch von dem spontanen Kristallisationsvermögen ab. Den gleichen Begriff umfaßt der DOELTERsche Ausdruck³ für das Kristallisationsvermögen im weiteren Sinne, welches durch das Verhältnis der amorphen zur kristallinen Phase bestimmt wird.

Der wichtigste Faktor, von dem die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit abhängt, ist die Unterkühlung der Schmelze.

¹ G. TAMMANN, Kristallisieren und Schmelzen, S. 131.

² l. c.

³ C. DOELTER, Handbuch der Mineralchemie I, 1912, S. 688.

TAMMANN schließt aus dem Vergleich der flächenarmen und flächenreichen Kristalle derselben Substanz, daß die letzteren bei langsamer Kristallisation aus einer wenig unterkühlten Schmelze entstehen, während flächenarme Kristalle das Produkt eines raschen Wachstums sind, das im Zusammenhang steht mit der größeren Unterkühlung des betreffenden Stoffes. Daraus folgert TAMMANN, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit der verschiedenen Flächen in verschiedener Weise von den Bildungsbedingungen abhängen. „Sind also die verschiedenen Geschwindigkeitsvektoren verschiedene Funktionen der Unterkühlung bei der Kristallisation aus der reinen Schmelze des Kristalles, so muß sich die äußere Begrenzung des Kristalles mit diesen Veränderlichen ändern, indem die Flächen der Geschwindigkeitsvektoren, die schneller mit jenen Veränderlichen zunehmen, die Entwicklung anderer Flächen unterdrücken oder auch begünstigen. Um das Wachstum eines Kristalles in seiner reinen Schmelze bei verschiedenen Temperaturen beschreiben zu können, wäre also die Abhängigkeit aller seiner Geschwindigkeitsvektoren von der Temperatur zu ermitteln.“ TAMMANN'S Versuche beschränken sich aber infolge technischer Schwierigkeiten nur auf die Erforschung des maximalen Vektors der Kristallisationsgeschwindigkeit. Über Untersuchungen des größten Vektors der Geschwindigkeit ist man bis jetzt nicht hinausgekommen. Messungen mit Stoffen aus dem Mineralreich führte D. GERNEZ,¹ mit organischen Stoffen B. MOORE² aus. Aus ihren experimentellen Untersuchungen ergab sich die Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit von der Unterkühlung, wobei beide in direkt proportionalem Verhältnisse stehen. Dies gilt jedoch nur für das kurze Unterkühlungsintervall von 10—15°.

Aus TAMMANN'S³ späteren Versuchen ergibt sich also für die Abhängigkeit von der Unterkühlung folgendes. Eine Zeitlang steigt die Kristallisationsgeschwindigkeit mit zunehmender Unterkühlung, erreicht ein Maximum (wobei die Kristallisationsgeschwindigkeit auch konstant bleiben kann) und fällt dann wieder mit fortschreitender Abkühlung.

Nach Untersuchungen TAMMANN'S⁴ reicht bei Stoffen, deren maximale Kristallisationsgeschwindigkeit geringer als 3 mm pro

¹ *Compt. rend.* 95 (1882), 1278.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 12 (1893), 545.

³ Kristallisieren und Schmelzen, S. 135.

⁴ *Z. f. Elektrochem.* 12 (1904), 534.

Minute ist, die in der Zeiteinheit freiwerdende Wärmemenge nicht hin, um die Temperatur an der Kristallisationsgrenze über ein Temperaturintervall konstant zu erhalten. Dann stellt sich das horizontale Stück der Kurve (*C*) als ein Punkt dar, welcher Fall, wie später gezeigt wird, bei Silikaten oft eintritt.

Die ersten Versuche über Kristallisationsgeschwindigkeit gesteinsbildender Minerale wurden von C. DOELTER¹ gemacht zumeist an den petrogenetisch wichtigen Silikaten. Nach DOELTER verhalten sich die Silikate ähnlich wie die organischen Substanzen. Wurde die Schmelze auf einer bestimmten Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes gelassen, so erreichten sie größere Dimensionen, während sonst nur kleine Kristalle auskristallisierten.

F. W. KÜSTERS² erstere Darstellungen weichen etwas von diesen Ergebnissen ab, die Anschauung jedoch die KÜSTER endgültig ausgesprochen hat, ist von der von TAMMANN und DOELTER nicht verschieden.

Inwiefern der Druck die Kristallisationsgeschwindigkeit beeinflusst, ist nicht sichergestellt. Nach DOELTER³ ergibt sich aus den Versuchen von OETLING und TAMMANN, daß der Druck unmittelbar keinen großen Einfluß auf die Kristallisationsgeschwindigkeit ausübt, in der Natur aber indirekt durch Zurückhalten von Kristallisatoren (Gasen) von bedeutender Wirksamkeit sein kann.

Auch betreffs der Massenwirkung sind die experimentellen Ergebnisse nicht übereinstimmend. B. MOORE⁴ schreibt dem Durchmesser des Rohres im Gegensatz zu TAMMANN erheblichen Einfluß zu. Die Versuche DOELTERS⁵ ergaben bei kleineren Gefäßen auch kleinere Kristalle, doch ist es nach diesem Autor⁶ wahrscheinlich, daß über ein gewisses Maß hinaus die Größe des Gefäßes ohne Einfluß bleibt.

Ein weiterer Hauptfaktor, von dem die Kristallisationsgeschwindigkeit abhängt, ist neben der Unterkühlung die Viskosität der Schmelze, die wieder mit der chemischen Zusammensetzung im Zusammenhange steht. Die Viskosität wirkt gerade im entgegengesetzten Sinne wie die Unterkühlung. Dünnflüssige

¹ *Centrbl. f. Min.* 1903, 609.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 25, 480; 24, 159.

³ *Phys. chem. Min.*, S. 110.

⁴ *Zeitschr. phys. Chem.* 12 (1893), 545.

⁵ *Phys. chem. Min.*, S. 110.

⁶ *Handbuch der Mineralchemie I*, S. 685.

Schmelzen setzen dem Wachstum der Kristalle keinen Widerstand entgegen und begünstigen die molekulare Bewegung, bei stark viskosen Schmelzen tritt das Gegenteil ein. Nach BAKHUIS-ROOZEBOOM¹ wird die Tendenz, in das stabilere Gleichgewicht überzugehen, desto größer sein, je mehr die Temperatur unter den Schmelzpunkt sinkt. Als Gegenwirkung treten nun aber passive Widerstände auf, worunter hier in erster Linie die Viskosität der Flüssigkeit zu nennen ist, die nach TAMMANN² Versuchen außerordentlich schnell wirkt. Beimengungen wirken insofern nicht gleich, als bei TAMMANN³ Experimenten die Kristallisationsgeschwindigkeit verringert wurde, während bei Silikaten Flußmittel, welche die Viskosität herabsetzen, andere Wirkung besitzen. Die Viskosität hängt, abgesehen von Temperatur und Druck, von der chemischen Zusammensetzung sowie von der Aufnahme von Gasen und Beimengungen ab. Isomorphe Beimengungen beeinflussen die Kristallisationsgeschwindigkeit nach PADOA⁴ wenig. Nach DOELTER⁵ handelt es sich darum, ob ein Zusatz gemacht wird, der die Viskosität verändert; derselben Ansicht ist auch PADOA,⁶ nach dem Beimengungen hauptsächlich die untere Kristallisationsgrenze beeinflussen.

Nach J. H. L. VOGT⁷ ist die Reihenfolge der Silikatmineralien, nach abnehmender Kristallgröße geordnet, in großen Zügen mit der zunehmenden Viskosität in der betreffenden Silikatschmelzlösung identisch. Dies berechtigt zu dem Schluß, daß die Größe der ausgeschiedenen Mineralien unter sonst gleichen Bedingungen mit der während der Kristallisationsperiode stattfindenden Dünnschmelzflüssigkeit zunimmt. Es begünstigen nach C. DOELTER⁸ die Dünnschmelzflüssigkeit: FeO, MnO, MgO, CaO. Im gegenteiligen Sinne wirken: K₂O, Na₂O, Al₂O₃. Später hat C. DOELTER⁹ die Minerale nach ihrer Viskosität in zwei Gruppen eingeteilt:

1. Minerale, die fast plötzlich dünnflüssig werden, bei denen also die Viskositätskurve in der Nähe des Umwandlungspunktes

¹ Heterogene Gleichgewichte I, S. 79.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 28 (1899), 17.

³ BOGOJAWLENSKY, *Zeitschr. phys. Chem.* 27 (1898), 585.

⁴ M. PADOA, *R. Acc. d. Linc.* 13 [7] (1904), 329.

⁵ Handbuch der Mineralchemie I, S. 683.

⁶ VII. Intern. Kongreß f. angew. Chemie, London 1909; *Z. f. Elektrochem.* 16 (1910), 890.

⁷ Silikatschmelzlösungen II, 1905.

⁸ *Tschermaks Min. u. petrogr. Mittlg.* 21 (1902), 217.

⁹ Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch., Silikatschmelzen III, 1905.

einen Knickpunkt aufweist wie Magnetit, Olivin, Hedenbergit, Akmit, Diopsid, also Minerale von ziemlich einfacher Konstitution und Zusammensetzung.

2. Minerale, deren innere Reibung sehr groß ist und ein großes Schmelzintervall besitzen, wie Labrador, Albit, Orthoklas, Leuzit, Nephelin; also komplexe Silikate von komplizierter chemischer Zusammensetzung.

Genaue Messungen über die Abhängigkeit der Viskosität in Silikatschmelzen von ihrer chemischen Zusammensetzung wurden von E. GREINER¹ angestellt. Die Reihenfolge der untersuchten Silikate nach steigender Viskosität gibt GREINER folgendermaßen an: FeSiO_3 , MnSiO_3 , $\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3$, MgSiO_3 , CaSiO_3 , $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$. Es vergrößern also nach GREINER die Viskosität CaO und Al_2O_3 , es vermindern sie MnO , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O (ferner B_2O_3 und WO_3 , während SiO_2 gegenteilig wirkt).

Für eine Anzahl von gesteinsbildenden Mineralien bestimmte C. DOELTER² die annähernde Kristallisationsgeschwindigkeit. Da die Kristallisationsgeschwindigkeit der Silikate im Vergleich zu der der organischen Substanzen viel geringer ist und infolge der hohen Temperatur die Messungsweise TAMMANNs³ nicht zu verwenden ist, konnte damals DOELTER keine direkten Messungen vornehmen. Die Minerale wurden bei gleichen Mengen und gleicher Tiegelgröße geschmolzen, dann während einer bestimmten Zeit (100 Minuten) abgekühlt und die Länge der Kristalle gemessen. Die Reihenfolge der Minerale nach ihrer Kristalllänge:

Fayalit und Augit,
Anorthit und Labrador,
Nephelin,
Leuzit,
Olivin,
Sarkolith,
Magnetit,
Albit, Orthoklas.

Die maximale lineare Kristallisationsgeschwindigkeit (verglichen in bezug auf das Wachsen nach der Hauptachse) beträgt nach DOELTER⁴ in Verhältniszahlen ausgedrückt für Augit: 20, Labrador: 6—7, Olivin: 3, Nephelin: 5, Leuzit: 3—4, Magnetit: 1—2.

¹ Inaug.-Dissert., Jena 1907.

² *Centrbl. f. Min.* 1903, 608; *Phys. chem. Min.* 1905, 107.

³ l. c.

⁴ *Phys. chem. Min.*, Leipzig 1905.

Eine vollständig neue Methode zur Bestimmung der Kristallisationsgeschwindigkeit von Silikaten fand C. DOELTER¹ durch die Konstruktion eines elektrischen Heizmikroskops. Auf diese Weise kann der Zuwachs der Kristalle direkt beobachtet werden, eine Methode, die der TAMMANNschen im Prinzip gleichkommt.

E. DITTLER² führte die ersten Messungen der Kristallisationsgeschwindigkeit mit diesem Mikroskop aus, und zwar verwendete er als Versuchsmaterial Labrador und Anorthit. Die Art der Versuche war folgende. Mit Benzol gereinigte Dünnschliffsplitter der betreffenden Minerale wurden in einem Quarzschälchen, das als Objektträger diente, geschmolzen, der Schmelzpunkt überschritten, um die Schmelze vollständig dünnflüssig zu machen, die Schmelze 10 Minuten lang oberhalb des Schmelzpunktes (Θ_2) belassen, dann rasch bis zu dem schon vorher ermittelten Kristallisationspunkt abgekühlt und bei fast konstanter Temperatur die Kristallisation beobachtet. Bei beiden Mineralien wurde ein Maximum der Kristallisationsgeschwindigkeit beobachtet.

Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit als Funktion der Unterkühlung.

Die direkten Messungen der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit von Silikaten wurden mittels des DOELTERschen Heizmikroskops in folgender Weise durchgeführt. Das Mineral wurde in feinst gepulvertem Zustand in Schälchen aus Quarzglas oder auf Platinblech (bei eisenreichen Silikaten) erhitzt und bis zur Dünnflüssigkeit geschmolzen. Die Schmelze wurde dann bis zum Schmelzpunkt Θ_1 (Umwandlungspunkt in die isotrope Phase nach DOELTER) abgekühlt und von da ab wurde der Temperaturabfall in der Weise reguliert, daß die Temperatur in der Schmelze in je 5 Minuten um 10° fiel. Es bildeten sich nun von einem bestimmten Unterkühlungsgrade an in der Schmelze Kristalle, die radial von einem Punkte aus wachsen. Ist die Kristallisationsgeschwindigkeit genügend groß, so kann man nicht nur den Beginn der Kristallisation deutlich wahrnehmen, sondern auch den Zuwachs der Kristalle mit einem Mikrometerokular messen. In fast allen beobachteten Fällen bildeten sich mit wenigen Ausnahmen nadelförmige, das sind nach der Hauptachse gestreckte

¹ *Centrbl. f. Min.* 18 (1909), 567; *Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch.* (1904).

² *Tschermaks Mittlg.* 29 (1910). Über die Darstellung kalihaltiger bas. Plagioklase.

Kristalle. Auch hier ließ sich nur der maximale Vektor der Geschwindigkeit messen.

Olivin von Kapfenstein.

$$\begin{array}{ll} \Theta_1^1 - 1380^\circ & \Theta_3 - 1390^\circ \\ \Theta_2 - 1410^\circ & \Theta_4 - 1365^\circ \end{array}$$

Maximaltemperatur:² 1435°.

$t = \text{Zeit}$	Länge der Kristalle in Teilstrichen ³	Zuwachs der Kristalle in je 5 Min.
0 Min. 1400°	—	—
5 „ 1390	—	—
10 „ 1380	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
15 „ 1370	2, 3, 4	$1\frac{1}{2}$, $2\frac{1}{2}$, $3\frac{1}{2}$
20 „ 1360	2, 3, 4	—
25 „ 1350	—	—

Es bildeten sich in der erstarrenden Schmelze neben nadelförmigen Kristallen auch körnige, kristallinische Partien.

Mn_2SiO_4 (künstlicher Tephroit).

$$\begin{array}{ll} \Theta_1 1170^\circ & \Theta_3 \} \text{unbestimmt.} \\ \Theta_2 1210 & \Theta_4 \} \end{array}$$

Maximaltemperatur: 1220°.

Die Masse verband sich, sobald sie dünnflüssig geworden war, mit dem Quarz des Schälchens. Bei der Abkühlung konnte daher weder Kristallisation noch Erstarrungspunkte beobachtet werden. Ein Versuch mit Platinblech statt des Quarzschälchens als Objektträger ergab gleichfalls negatives Resultat.

Wollastonit von Orawitz.⁴

I.	$\Theta_1 1320^\circ$	$\Theta_3 1315^\circ$
	$\Theta_2 1370$	$\Theta_4 1290$
	Maximaltemperatur: 1415°.	
II.	$\Theta_1 1320^\circ$	$\Theta_3 1270^\circ$
	$\Theta_2 1395$	$\Theta_4 1270$
	Maximaltemperatur: 1400°.	
III.	$\Theta_1 1320^\circ$	$\Theta_3 1250^\circ$
	$\Theta_2 1280$	
	Maximaltemperatur: 1415°.	

¹ Die Bezeichnung der Schmelzpunkte ist die nach C. DOELTER, Handbuch der Mineralchemie I.

² Maximaltemperatur bezeichnet die höchste Temperatur, der die Schmelze ausgesetzt war.

³ Ein Teilstrich des Mikrometerokulars entspricht 0.03 mm.

⁴ Das Versuchsmaterial enthielt wahrscheinlich Beimengungen von kohlen-saurem Kalk, wodurch der Schmelzpunkt nach aufwärts verschoben wird. Die Schmelzpunkte für reinen Wollastonit liegen ungefähr um 50° tiefer.

<i>t</i>	Temperatur in °	I.		III.	
		Länge der Kristalle	Zuwachs	Länge der Kristalle	Zuwachs
0 Min.	1320	—	—	—	—
4 „	1310	1 $\frac{1}{2}$, 2	1 $\frac{1}{2}$, 2	—	—
8 „	1300	3 $\frac{1}{2}$, 5	2, 3	—	—
12 „	1290	5, 6 $\frac{1}{2}$	1 $\frac{1}{2}$	—	—
16 „	1280	5, 6 $\frac{1}{2}$	—	—	—
20 „	1270	unverändert	—	1	1
24 „	1260	„	—	3	2
28 „	1250	„	—	4	1
32 „	1240	„	—	4	—
II.					
0 Min.	1280	—	—	—	—
5 „	1270	3	3	—	—
10 „	1260	3	—	—	—
15 „	1250	3	—	—	—

Als Erstarrungsprodukt bildete sich nicht Wollastonit, sondern das nach C. DOELTER¹ hexagonale Kalksilikat. Die Messungen gelten also für dieses. Reihe I ist mit Quarzschälchen als Objektträger, Reihe III auf Platinblech vorgenommen, um eine etwaige Verbindung des Kalksilikats mit der Kieselsäure des Quarzglases zu verhindern. Reihe II ließ sich stark unterkühlen; die Kristallisation erfolgte fast gleichzeitig, so daß die Kristalle sich in ihrer Ausbildung störten. Das Erstarrungsprodukt war feinkörnig kristallin.

Die Versuchsreihen ergaben stark abweichende Schmelz- und Erstarrungspunkte, die Längen der Kristalle stimmen ziemlich gut überein. Welche Ursache die Differenzen haben, konnte nicht eruiert werden, doch ist es möglich, daß das Versuchsmaterial, was die chemische Zusammensetzung betrifft, kleine Verschiedenheiten besaß, andererseits ist die verschiedene Erhitzungsgeschwindigkeit von Einfluß.

Bronzit, Kupferberg bei Baireuth.

Θ_1 1360° Θ_3 1370°
 Θ_2 1410 Θ_4 1340

Maximaltemperatur: 1430°.

¹ C. DOELTER, *N. Jahrb. f. Min.* 1 (1886), 119. — A. L. DAY, *Tschermaks Mittlg.* 26, 219. — C. DOELTER, Über Gleichgewichte in Silikatschmelzen und über die Bestimmung des Schmelzpunktes des Calciummetasilikats, *Sitzungsber. der k. Akad. d. Wissensch.* 120 (1911).

t	Temperatur in ° C	Länge der Kristalle	Zuwachs der Kristalle
0 Min.	1370	—	—
5 „	1360	2	2
10 „	1350	10	8
15 „	1340	22	12
20 „	1330	22	—

Hypersthen, St. Paul, Labrador.

Θ_1 1250° Θ_3 1250°

Θ_2 1320 Θ_4 1220

Maximaltemperatur: 1340°.

t	Temperatur in ° C	I.		II.	
		Länge der Kristalle	Zuwachs der Kristalle	Länge der Kristalle	Zuwachs der Kristalle
0 Min.	1260	—	—	—	—
5 „	1250	2	2	3	3
10 „	1240	14	12	14	11
15 „	1230	14 $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	14	—
20 „	1220	14 $\frac{1}{2}$	—	14	—

Die Schmelze griff das Quarzglasschälchen stark an.

Rhodonit, Pajsberg bei Filipstadt.

Θ_1 1220° Θ_3 } unbestimmt.
 Θ_2 1240 Θ_4 }

Maximaltemperatur: 1330°.

Die Schmelze zeigte ähnliches Verhalten wie Manganorthosilikat, indem sich das Mangansilikat mit der Kieselsäure des Quarzschälchens vereinigte und die Beobachtung einer Kristallisation unmöglich machte.

Diopsid, künstl. ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$).

I. und II.

Θ_1 1280° Θ_3 1295°

Θ_2 1310 Θ_4 1250

Maximaltemperatur: 1360°.

III.¹

Θ_1 1270° Θ_3 1260°

Θ_2 1300 Θ_4 1245

Maximaltemperatur: 1315°.

¹ Die Angaben unter III. gelten für einen fast eisenfreien Diopsid von Zermatt.

<i>t</i>	Temp. in ° C	I.			II.		III.	
		Länge	Breite	Zuwachs	Länge	Zuwachs	Länge	Zuwachs
		der Kristalle			der Kristalle		der Kristalle	
0 Min.	1290°	0	—	—	—	—	—	—
4 "	1280	3	—	3	—	—	—	—
8 "	1270	8	—	5	3	3	—	—
12 "	1260	15	—	7	9	6	2	2
16 "	1250	22	4	8	18	9	10	8
20 "	1240	31	4	9	24	6	18	9
24 "	1230	31	4	—	24	—	23	4
28 "	1220	31	4	—	24	—	23	—

Die Erstarrungsprodukte erstarren kristallin, zum Teil in langen schmalen Nadeln, zum Teil in kürzeren, breiten säulenförmigen Kristallen, oft mit deutlichen Spaltrissen. Die Nadeln treten vornehmlich in der Mitte des Schälchens, die Prismen am Rande auf. Die Kristalle zeigen alle deutliche Auslöschung.

Spodumen von Goshen (I) und Brancheville (II).¹

I.		II.	
Θ_1 1345°	Θ_3 1325°	Θ_1 -1220°	Θ_3 }
Θ_2 1380	Θ_4 —	Θ_2 —	Θ_4 } unbestimmt.
Maximaltemperatur: 1420°.		Maximaltemperatur: 1370°.	

<i>t</i>	Temperatur in ° C	Länge der Kristalle	Zuwachs der Kristalle
0 Min.	1345	—	—
5 "	1335	—	—
10 "	1325	2	2
16 "	1315	2	—

Das Spodumen von Goshen erstarrte zum Teil glasig. In einzelnen Glaspartien bildeten sich nadelförmige Kriställchen. Spodumen (?) von Brancheville erstarrte kristallin. Es bildeten sich Kristallnadeln, deren Wachstum jedoch nicht beobachtet werden konnte. Die Länge der Kristalle wurde nachträglich gemessen (Länge: 5—7 T.; Breite: 2—5 T.).

Tonerdeaugit: Monti rossi (I.) und Boreslaw (II.).

I.		II.	
Θ_1 1230°	Θ_3 1210°		
Θ_2 1260	Θ_4 —		
Maximaltemperatur: 1300°.			

Es ergaben sich in den Erstarrungsprodukten der Schmelze nur kleine nadelförmige Kriställchen, deren Länge die eines Teilstriches

¹ Das untersuchte Material war nicht sicher als Spodumen von Brancheville zu erkennen.

erreichte; außerdem war viel Glas vorhanden. Die genaue Bildungszeit konnte nicht beobachtet werden.

II. Θ_1 1310° Θ_3 1300°
 Θ_2 1340 Θ_4 1270
 Maximaltemperatur: 1360°.

t	Temperatur in °C	Länge der Kristalle	Zuwachs der Kristalle
0 Min.	1300	—	—
5 „	1290	4	4
10 „	1280	8	4
15 „	1270	11	3
20 „	1260	11	—

Jadeit von Tibet.

Θ_1 1030°
 Θ_2 1060

Maximaltemperatur: 1100°.

t	Temperatur in °	Länge der Kristalle	Zuwachs der Kristalle
0 Min.	1010	—	—
5 „	1000	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
10 „	990	1	$\frac{1}{2}$
15 „	980	$1\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
20 „	970	$1\frac{1}{2}$	—

Bei der Erstarrung der Schmelze wurden nadelförmige Kriställchen beobachtet, jedoch konnte nicht festgestellt werden, ob die Kristalle Jadeit sind; der größte Teil der Schmelze erstarrte glasig.

Leuzit vom Vesuv.

Θ_1 1330° Θ_3 1320°
 Θ_2 1370 Θ_4 1290
 Maximaltemperatur: 1420°.

t	Temperatur in °	Dimension der Kristalle	Zuwachs der Kristalle
0 Min.	1330	—	—
5 „	1320	1	1
10 „	1310	2, 3	1, 2
15 „	1300	2, 3	—

Die Schmelze von Leuzit erstarrte zum großen Teil glasig, mit Ausnahme von einigen Partien, die körnige Kristalle bildeten.

Nephelin, künstl. NaAlSiO_4 (I.) und Elaeolith von Miask (II.).

I.		II.	
Θ_1 1150°	Θ_3 1140°	Θ_1 1170°	Θ_3 1160°
Θ_2 1200	Θ_4 1100	Θ_2 1210	Θ_4 1130
Maximaltemperatur: 1210°.		Maximaltemperatur: 1275°.	

<i>t</i>	Temperatur in °	I.		II.	
		Länge der Kristalle	Zuwachs der Kristalle	Länge der Kristalle	Zuwachs der Kristalle
0 Min.	1160	0	0	—	—
5 „	1150	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	—	—
10 „	1140	1	$\frac{1}{2}$	2	2
15 „	1130	2	1	2	—
20 „	1120	2	—	2	—

Übersichtstabelle.

	Gesamtlänge der Kristalle		Maximum d. Kristallzu- wachses in d. Zeiteinheit von 5 Min. (in d. Rich- tung der C-Achse)		Differenz des Maxi- mums vom Kristallis- Beginn in °
	in Teilst. r.	in 0.01 mm	in Teilst. r.	in 0.01 mm	
Olivin von Kapfenstein.	2, 3, 4	6, 9, 12	$1\frac{1}{2}$ — $3\frac{1}{3}$	4.5—10.5	20
Mn_2SiO_4 , künstl. . . .	—	—	—	—	—
Wollastonit v. Orawitza I.	$6\frac{1}{2}$	19.5	3	9	20
do. II.	3	9	3	9	10
do. III.	4	12	2	6	20
Bronzit von Kupferberg	22	66	12	36	30
Hypersthen von S. Paul	14, $14\frac{1}{2}$	42	11, 12	36	20
Diopsid, künstl. I. . .	31	93	9	27	50
do. II. . .	24	72	9	27	30
Diopsid, Zermatt . . .	23	70	9	27	40
Spodumen, Goshen . .	2	6	2	6	—
do. Brancheville	7	21	—	—	—
Tonerdeaugit, Monti rossi	1	3	—	—	—
do. Boreslaw .	11	33	4	12	10—20
Jadeit von Tibet . . .	$[1\frac{1}{2}]$	$[4.5]$	$[\frac{1}{2}]$	$[1.5]$	—
Leuzit vom Vesuv ¹ . .	2—3	6—9	1—2	3—6	20
NaAlSiO_4 (Nephelin). .	2	6	1	3	30
Elaeolith, Miask . . .	$[2]$	$[6]$	$[2]$	$[6]$	$[10]$
Anorthit ²		36			
Labrador ²		40			

¹ Bezüglich der Messung an Leuzit vgl. S. 7; bei Leuzit wurde der Durchmesser der Kristalle gemessen.

² Nach E. DITTLER, *Tschermaks Mittlg.* 29 (1910), 306.

Die Erstarrungsprodukte sind in beiden Reihen größtenteils glasig. Die im Glas vorkommenden Kristalle sind meist spießig, mit scharfer Begrenzung und deutlicher Auslöschung.

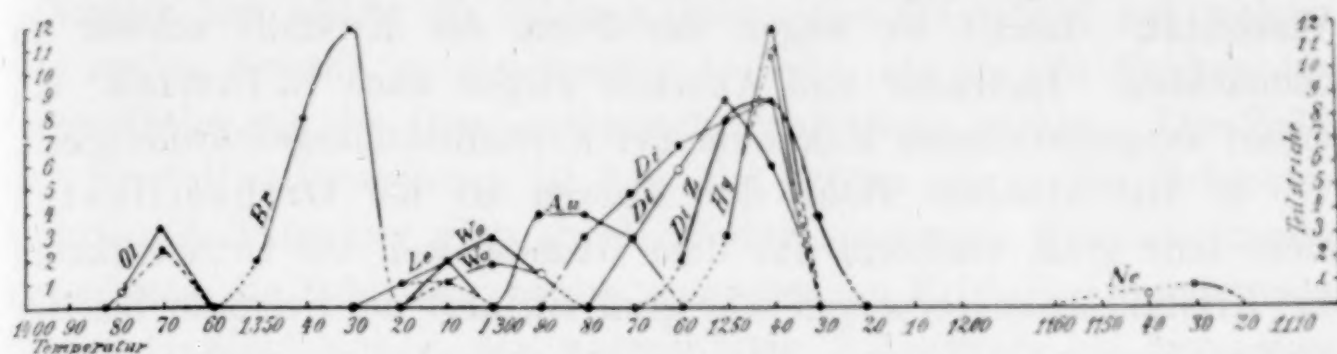


Fig. 1.

Übersicht über die Kurven der Kristallisationsgeschwindigkeit.

Ol = Olivin, Br = Bronzit, Le = Leuzit, Wo = Wollastonit, Di = Diopsid, Di-Z = Diopsid Zermatt, Hy = Hypersthen, Ne = Nephelin.

Ergebnisse.

1. Die Kurve der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit der untersuchten Silikate verläuft ähnlich, wie die der organischen Substanzen G. TAMMANN'S. Es ist deutlich ein Ansteigen und Abfallen der Kristallisationsgeschwindigkeit zu beobachten. Bei den wenig viskosen ist diese Erscheinung deutlicher als bei stark viskosen, das ist bei solchen mit sehr geringer Kristallisationsgeschwindigkeit. Das Maximum ist gewöhnlich deutlich zu erkennen, stellt sich jedoch oft als ein Punkt¹ oder ein kurzes Intervall dar. Dies mag teilweise daran liegen, daß die Zeiteinheit (5 Min.) so groß angenommen wurde, doch ist sie praktisch nicht kleiner anzunehmen, da sonst die Unterschiede der Kristallängen während des Wachstums ungenau werden, wodurch die Beobachtungsfehler noch größer würden.

2. Bei Olivin, also einem Orthosilikat, steigt die Kurve an und fällt wieder ohne ein horizontales Kurvenstück der konstanten maximalen Geschwindigkeit erkennen zu lassen. Bei Metasilikaten wie Bronzit und Hypersthen, steigen die Kurven steil an und fallen sofort wieder ab. Diopsid hat eher die Tendenz eine sichtbare konstante maximale Geschwindigkeit zu zeigen. Tonerdeangite zeigten geringere Kristallisationsgeschwindigkeit als Diopside. Polysilikate ergeben meist niedere Kurven, wenn sie

¹ Ähnliches Verhalten zeigte nach W. GÜRTLER, *Z. anorg. Chem.* **40** (1909), 273, Natriumsilikat. Bei diesem steigt die Kurve der Kristallisationsgeschwindigkeit anfangs langsam, dann rapid und fällt sofort wieder.

überhaupt kristallisieren. Daß die Kurven dieser Gruppe überhaupt keine besondere Höhe erreichen, ist auf die verhältnismäßig geringe Kristallisationskraft zurückzuführen, teilweise verbunden mit großer Viskosität. Leuzit ist wegen der Form der Kristalle schwer zu beobachten. Labrador und Anorthit zeigen nach E. DITTLER¹ ein scharf ausgesprochenes Maximum der Kristallisationsgeschwindigkeit.

3. Die absolute Höhe der Kurven ist bei Orthosilikaten nicht sehr groß, vielleicht aus dem Grunde, weil bei Orthosilikaten das Kristallisationsvermögen sehr groß ist, also die Kristalle bei der großen Kernzahl (Zentren der Kristallisation) sich gegenseitig in ihrer Ausbildung stören müssen. Metasilikate zeigen die absolut größte räumliche Ausdehnung der einzelnen Individuen. Die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit ist hier am größten. Polysilikate lassen starke Unterschiede erkennen, doch ist die Kristallisationsgeschwindigkeit stark viskoser Schmelzen geringer als die der dünnflüssigen.

4. Das Maximum der Kristallisationsgeschwindigkeit liegt meist 20—30° unter der Temperatur, die mit dem Beginn der Kristallisation zusammenfällt.

II. Kristallisationsvermögen.

Für den festen Zustand eines erstarrenden Körpers ist neben der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit der wichtigste Faktor das spontane Kristallisationsvermögen. Eine genaue Definition für dieses wurde bis jetzt noch nicht gegeben. Die Trennung der Begriffe des spontanen und eines absoluten Kristallisationsvermögens könnte jedoch möglich sein, da der letztere Begriff der weitgehendere ist. Die Abhängigkeit des Kristallisationsvermögens von bestimmten Faktoren läßt sich unschwer nachweisen. Durch TAMMANN'S² Untersuchungen über die Unterkühlungsfähigkeit von geschmolzenen Substanzen wurden zwei maßgebende Komponenten festgestellt: das spontane Kristallisationsvermögen und die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit. Daß Maß der Unterkühlungsfähigkeit, deren zwei Hauptfaktoren die oben erwähnten sind, fällt auf diese Weise mit dem Begriffe des Kristallisationsvermögens im weiteren Sinne zusammen.

¹ l. c.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 25 (1898), S. 442. Kristallisieren und Schmelzen, S. 149.

Bei der Bildung von Kristallen aus einer Schmelze tritt nach J. W. GIBBS¹ die neue Phase immer nur in einzelnen Punkten der schon vorhandenen ein. In der Grenzschicht zwischen Kristall und Schmelze tritt häufig die Bildung einer neuen Kristallart auf, welche den ersten Kristall so gleichmäßig bedeckt, als ob alle Punkte der Grenzfläche wie die Orte der ersten Neubildung wirken. Die Zahl der Kristallisationszentren ist hier viel größer als in der Schmelze selbst. G. TAMMANN gibt als Maß des spontanen Kristallisationsvermögens die Zahl der spontan entstehenden Kristallisationszentren in der Gewichtseinheit der unterkühlten Flüssigkeit bei gegebener Temperatur an.² Das spontane Kristallisationsvermögen kann nach TAMMANN bei beliebiger Temperatur gemessen werden, auch wenn die Kristallisationszentren wegen sehr kleiner Kristallisationsgeschwindigkeit im Verlauf von Jahren nicht sichtbar werden. Zu diesem Zwecke kühlt man zuerst die Flüssigkeit möglichst schnell auf eine bestimmte Temperatur, für die man die Anzahl der Kristallisationszentren bestimmen will, ab. Nachdem eine bestimmte Zeit lang der Stoff dieser Temperatur exponiert worden ist, wird er möglichst schnell auf eine höhere Temperatur gebracht, bei der die Zahl der spontan gebildeten Kristallisationszentren verschwindend klein, die Kristallisationsgeschwindigkeit aber genügend groß wird, um bald zur Bildung kugelförmiger Gebilde, Kerne bestehend aus radial vom Kristallisationszentrum ausstrahlenden Kristallnadeln, deren Anzahl leicht abgezählt werden kann, zu führen.

In der Praxis wird jedoch bei Silikaten nach C. DOELTER³ das Kristallisationsvermögen besser durch das Verhältnis der amorphen zur kristallinen Phase ausgedrückt, als durch die Punktzahlen pro Gewicht- und Zeiteinheit. DOELTER versteht darunter das Kristallisationsvermögen im weiteren Sinne, resultierend aus den Komponenten: lineare Kristallisationsgeschwindigkeit und spontanes Kristallisationsvermögen. Das letztere läßt sich durch das Verhältnis der beiden Phasen nicht ausdrücken, sondern durch die Zahl der Kerne.⁴

¹ G. TAMMANN, Kristallisieren und Schmelzen, S. 148.

² W. GIBBS, (TAMMANN, Krist. u. Schmelzen, S. 156), gibt als Maß der Stabilität (unterkühlter Flüssigkeiten) eines weniger stabilen Systems die Differenz der Entropien dieses Systems und desjenigen, in welches es übergeht, vermehrt um die Energie der Oberflächenbildung, dividiert durch die absolute Temperatur.

³ Handbuch der Mineralchemie I, (1912), S. 688.

⁴ Bei Mineralien mit hohen Schmelzpunkten ergeben sich große technische Schwierigkeiten, um die Bestimmung der Ausgangspunkte der Kristalli-

Nach DOELTER ist die Zeit zu bestimmen, welche notwendig ist, um die Masseneinheit des Stoffes kristallinisch zu erhalten oder aber wie viel von der Schmelze in Gewichtsmengen ausgedrückt in der Zeiteinheit erstarrt. Beim Vergleich des Kristallisationsvermögens mehrerer Substanzen wird man daher bei gleicher Abkühlungsgeschwindigkeit das Kristallisationsvermögen durch das Verhältnis des glasigen Anteils zu dem kristallisierten bestimmen. Dieses Verhältnis hängt von der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit und von der Zahl der Zentren ab. Ident mit diesem Verhältnis ist die von TAMMANN erwähnte sogenannte räumliche Kristallisationsgeschwindigkeit.

TAMMANN¹ betrachtet die Zahl der Zentren (Kernzahl) als Abhängige der Temperatur und findet, daß die Anzahl der sich bei verschiedenen Temperaturen bildenden Kerne verschieden ist. Bei den Experimenten mit organischen Substanzen kommt TAMMANN zu dem Resultate, daß die Anzahl der Kristallisationszentren oder Kerne mit steigender Temperatur zuerst steigt, ein Maximum erreicht, dann wieder sinkt. Die Temperatur dieses Maximums der Kernzahl ist von der Menge des Stoffes, der eingeschlossen in dünnwandige Glasröhren untersucht wurde, unabhängig.

Die Untersuchung des spontanen Kristallisationsvermögens hat also zu dem Resultate geführt, daß dasselbe zuerst mit der Entfernung vom Schmelzpunkt zunimmt, dann aber von einer gewissen Temperatur an, die für jeden Stoff charakteristisch ist, und sich durch Zusätze wenig ändert, abnimmt. Kühlt man einen Stoff so ab, daß seine Temperatur möglichst schnell das Temperaturintervall, in dem sich eine größere Anzahl von Kristallisationszentren in der Zeiteinheit bildet, durchschreitet, so muß man denselben, da die innere Reibung mit abnehmender Temperatur schnell wächst im Zustande eines Glases d. i. einer amorphen festen Masse erhalten.

Nach BAKHUIS-ROOZEBOOM² entstehen bei mittelmäßig schneller Abkühlung einer Flüssigkeit wenig oder mehrere Kerne, deren Kristallisationsgeschwindigkeit durch weitere Abkühlung praktisch auf Null reduziert wird, so daß zuletzt die Masse, wiewohl nur teilweise kristallisiert, doch in einen definitiven Zustand geraten ist.

sation ähnlich wie bei TAMMANN'S Versuchen durchzuführen. Einige Experimente in dieser Art wurden mit DOELTER'S Heizmikroskop gemacht.

¹ l. c.

² Heterogen. Gleichgew. I., S. 79.

Beispiele hierfür würden die ganz oder halbglasig erstarrten Silikate liefern, worin sich Kristallite vorfinden.

Die Beobachtung TAMMANNs bezüglich der Stabilität einer unterkühlten Flüssigkeit, als deren Maß die Kernzahl angenommen wird, gilt nach C. DOELTER¹ auch für die bisher untersuchten Minerale. Auch hier wächst die Kernzahl zunächst mit der Entfernung vom Schmelzpunkt, um dann plötzlich sehr groß zu werden und dann bei weiterer Unterkühlung wieder rasch zu fallen. Bei sehr rascher Abkühlung wird das Gebiet großer Kernzahlen rasch durchschritten und der Körper erstarrt glasig. Das Gebiet großer Kernzahlen liegt dann z. B. bei Augit, Magnetit dort, wo die Beweglichkeit der Moleküle größer, die Viskosität geringer ist, während bei Orthoklas, Albit die Flüssigkeitsteilchen gerade bei Temperaturen, wo sie die größte Kernzahl aufweisen würden, bereits die Beweglichkeit verloren haben; es tritt dann keine Kristallisation ein. Wird durch Zusätze von Flußmitteln die Viskosität verringert, so kann auch bei Silikaten, welche sonst nur glasig auch bei sehr langsamer Abkühlung erhalten werden, Kristallisation eintreten, indem nun die Bewegungsfähigkeit der Moleküle mit dem Gebiet großer Kernzahlen zusammenfällt. Dort wo Schmelzmittel einwirken, findet daher nach DOELTER keine Glasbildung statt, solange etwas von dem ersteren Teile vorhanden ist. Wir haben es hier mit einer Lösung zu tun, das Silikat kristallisiert aus dem Lösungsmittel, welches hier eben mit dem Mineralisator, der die Rolle des Wassers spielt, zusammenfällt. Als maßgebend für den Zustand, in den ein Körper gekommen ist, kann in erster Linie das Zusammenwirken der Viskosität mit dem spontanen Kristallisationsvermögen angesehen werden.

C. DOELTER² hat zuerst Messungen über die Viskositätsänderung der Silikate angestellt und sie graphisch dargestellt. Bei Erhöhung der Temperatur sinkt die Viskosität kontinuierlich, wobei sich bei graphischer Darstellung eine kontinuierliche Kurve ergibt. Bei Silikaten mit schärfer ausgesprochenem Schmelzpunkt tritt in der Kurve ein Knickpunkt ein, der bei jenen Silikaten, die sich ohne deutlich flüssig zu werden in die amorphe Phase umwandeln, fehlt. Bei der Abkühlung einer Schmelze treten diese Erscheinungen in analoger Weise auf.

Durch Kombination der Viskositätskurve mit der Kurve

¹ Phys.-chem. Mineralogie 1905, S. 111.

² Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss., Silikatschmelzen III, 1905; Die Bestimmung des Absolutwertes der Viskosität bei Silikatschmelzen, 1911.

des spontanen Kristallisationsvermögens, welche durch die Anzahl der Kristallisationszentren (Kernzahl) gegeben ist, läßt sich der Zustand, in den ein Stoff aus dem Schmelzfluß geraten ist, darstellen. Hierbei lassen sich drei Fälle herausheben. Im ersten Fall fällt das Maximum der Kernzahl mit dem Teil der Viskositätskurve zeitlich zusammen, wo die Viskosität sehr niedrige Werte besitzt. Im zweiten Fall liegt das Gebiet hoher Kernzahlen schon bei beträchtlicher Viskosität. Schließlich liegt das Maximum der Kernzahl bei unendlich großer Viskosität. Hier muß der Körper glasigen Zustand annehmen, während im zweiten Fall die Möglichkeit der teilweisen Kristallbildung besteht, im ersten Fall jedoch der Körper kein oder nur Spuren von Glas zeigen wird. Ein Beispiel für den Fall des vollständig kristallinen Zustandes geben Olivin und Bronzit, welche Körper auch bei raschster Abkühlung nur kristallin erstarren. Für den zweiten Fall, kristallisierten und amorphen Zustand nebeneinander, gibt Diopsid ein Beispiel, wo es möglich ist den Körper ganz kristallin zu erhalten, wenn die Temperatur nicht soweit sinkt, daß die Viskosität zu große Werte annimmt: Die genaue Lage der Viskositätskurve des Diopsids zu der seiner Kristallisationszentren ist jedoch nicht näher bekannt. Endlich Fälle für solche Körper, deren Maximum des spontanen Kristallisationsvermögens bei unendlicher Viskosität liegt, geben Silikate, welche durch Anwendung von Flußmitteln im kristallisierten Zustand erhalten werden können, wobei die Viskositätskurve offenbar stärker beeinflußt wird, als die Kurve der Kernzahlen. Hierher gehört z. B. die Darstellung von Albit, Quarz aus dem Schmelzfluß.

Was nun den Einfluß weiterer Faktoren für den Zustand eines Stoffes betrifft, so kann man sie als indirekt wirksam ansehen, indem sie entweder Viskosität oder das spontane Kristallisationsvermögen beeinflussen. Gibt man der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit jedoch eine selbständige Stellung beim Zustandekommen des endgültigen Zustandes, so resultiert dieser aus dem Zusammenwirken der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit mit dem spontanen Kristallisationsvermögen und Viskosität. Die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit beeinflußt jedenfalls auch die Struktur der abgekühlten Stoffe, denn vollständig kristallin erstarrte Körper können immer noch grob oder feinkörnig sein.

Ferner ist noch der Einfluß des Druckes zu erwähnen. G. TAMMANN¹ legt ihm für das spontane Kristallisationsvermögen keine

¹ l. c.

direkte große Wichtigkeit bei. Auch unter Druck kann Glas- und Kristallbildung eintreten. C. OETLING¹ erwähnt, daß bei rascher Abkühlung auch unter höherem Druck Glasbildung eintritt, wobei eine Einwirkung des Druckes nicht festgestellt wurde. Einen ganz anderen Standpunkt nimmt J. MOROZEWICZ² ein, der dem Druck gegenüber den Mineralisatoren einen ganz überwiegenden Einfluß beilegt.

Jedenfalls von besonderem Einfluß ist die Geschwindigkeit des Temperaturabfalles bei der Abkühlung. Bei sehr rascher Temperaturveränderung ist die Überschreitung eines kritischen Punktes möglich.

Eine Übersicht des Kristallisationsvermögens oder der Unterkühlungsfähigkeit der gesteinsbildenden Minerale hat C. DOELTER³ gegeben (geordnet nach fallendem Kristallisationsvermögen).

1. Korund, Eisenglanz, Spinell.
2. Magnetit, Olivin, Bronzit, Hypersthen, Augit.
3. Nephelin, Anorthit.
4. Labrador, Leuzit.
5. Diopsid.
6. Albit, Orthoklas, Quarz.

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß ein direkter Zusammenhang mit der chemischen Zusammensetzung von DOELTER nicht gegeben wird. Eine gewisse Reihenfolge ergibt sich jedoch wohl, indem die Reihe: Oxyde, Orthosilikate und Metasilikate, Polysilikate die Unterkühlungsfähigkeit angibt. Ferner bemerkt DOELTER,⁴ daß das Kristallisationsvermögen der kieselsäurearmen Verbindungen das größere, das der kieselsäurereichen Verbindungen das kleinste ist. Eine gewisse Beziehung zwischen Kristallisationsvermögen und chemischer Zusammensetzung scheint nach J. H. L. VOGT⁵ insofern zu bestehen, als sich einer Reihe von Mineralien mit einfacher empirischer Formel, die sich aus dem Schmelzfluß abscheiden, eine Anzahl von Mineralien gegenüber stehen, deren empirische Formel kompliziert ist, welche sich aus dem Schmelzfluß nicht darstellen lassen. Nach VOGT müssen beim Auskristallisieren immer die

¹ *Tschermaks Mittlg.* 17 (1898), 331.

² *Tschermaks Mittlg.* 18 (1899), 18.

³ *Phys.-chem. Min.* 1905; *Petrogenesis* 1906.

⁴ *Silikatschmelzen* III, 1905; (Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch.).

⁵ *Silikatschmelzlösungen* II, S. 148.

Mineralien entstehen, deren Molekularformel die einfachste ist. VOGT führt eine Anzahl von Mineralien und zwar Ortho- und Metasilikate an, welche die höchste Kristallisationstendenz zeigen und welche in Schmelzen, die überwiegend aus dem betreffenden Mineral bestehen, sich durch größte Dimension auszeichnen (wie Rhodonit $[\text{Mn, Fe}]_2\text{Si}_2\text{O}_6$, Tephroit $[\text{Mn, Fe}]_2\text{SiO}_4$, Fayalit Fe_2SiO_4 , Olivin $[\text{Mg, Fe}]_2\text{SiO}_4$).

Um die für den Zustand eines aus dem Schmelzfluß abgekühlten Stoffes maßgebenden Faktoren zusammenzufassen, so beeinflussen das Kristallisationsvermögen im weiteren Sinne: 1. das spontane Kristallisationsvermögen, 2. die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit, 3. die chemische Zusammensetzung, 4. Viskosität, 5. Abkühlungsgeschwindigkeit. Eine scharfe Trennung dieser Faktoren ist jedoch nicht zutreffend, es hängen vielmehr alle eng zusammen, so daß vielleicht zwei oder drei dieser Faktoren eine Komponente geben, der die Resultierende der anderen Faktoren als zweite Komponente gegenübersteht.

Experimentelle Untersuchungen.

Um eine Übersicht des Kristallisationsvermögens der Silikate und die Abhängigkeit des Zustandes von der Zugehörigkeit zu Gruppen und eine Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung zu finden, wurden die vorliegenden Experimente unternommen.

Es wurden zunächst die zu untersuchenden Verbindungen aus den Molekularprozenten in die entsprechenden Gewichtsprozente umgerechnet. Nach diesen wurden die Schmelzen aus ihren Bestandteilen auf synthetischem Wege dargestellt. Die Kieselsäure wurde als Anhydrid, die entsprechenden Basen als Karbonate (mit wenigen Ausnahmen) gemengt und zusammengeschmolzen.¹ Als Schmelzofen wurde der elektrische Kurzschlußofen von Ruhstratt benutzt. Die Schmelzen wurden weit über ihren Schmelzpunkt erhitzt bis vollkommene Dünnschmelze erreicht war, wobei die Temperatur im Rohre nach Messungen mit dem optischen Pyrométer oft weit über

¹ Bei dem Zusammenschmelzen von Karbonaten mit Kieselsäure verdrängt SiO_2 die Kohlensäure (CO_2), doch ist es leicht möglich, daß die Silikatschmelze einen Teil der Kohlensäure, ebenso wie andere Gase absorbiert. Die aufgenommenen Gase werden bei der Kristallisation frei, wie die in den Schmelzprodukten auftretenden Hohlräume zeigen. Es liegt also hier ein ähnlicher Vorgang vor, wie bei der Erstarrung von Laven an der Oberfläche.

1800° gewesen ist. Nun wurden die Tiegel herausgenommen und in einem Sandbad von Zimmertemperatur in gleicher Weise abgekühlt. Da die Temperaturdifferenz zwischen dem Schmelztiegel zur Zeit des Beginnes der Abkühlung (1800° ungefähr) und der Zimmertemperatur immer dieselbe ist, so muß der Ausgleich der Temperatur in derselben Weise erfolgen. Die Abkühlung erfolgte auch, wie aus den beigefügten Kurven ersichtlich ist, in analoger Weise, indem die Temperatur rapid bis zum Kristallisationspunkt fällt, dort

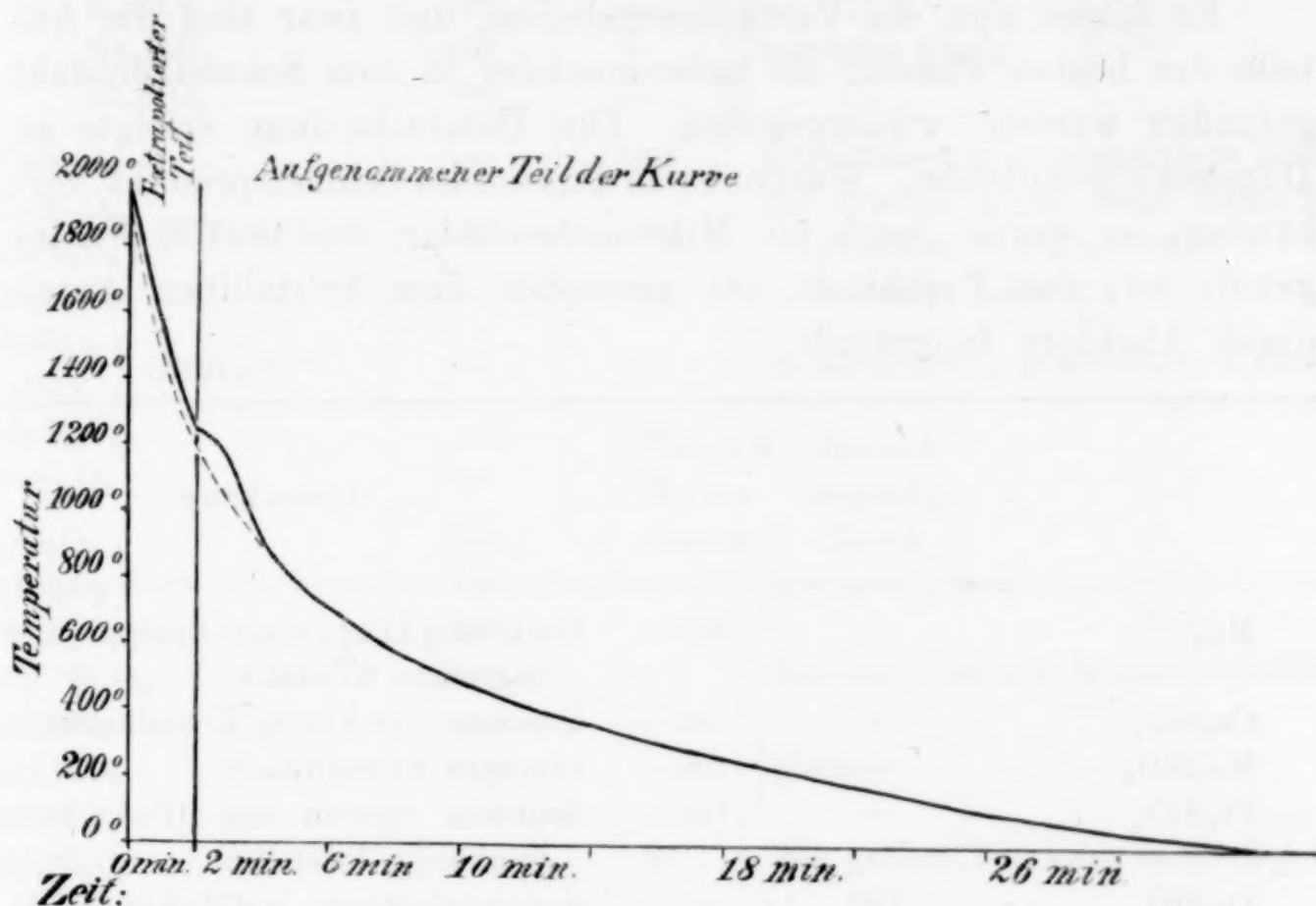


Fig. 2.

Abkühlungskurve von CaMnSiO_4 (aufgenommen mit Hilfe des LE CHATELIERSchen Platin-Platinrhodium-Thermoelementes) Kohlewiderstandofen von Ruhstratt. Die ausgezogene Kurve ist typisch für die kristallin erstarrenden Schmelzen, der strichlierte Teil für amorphe Schmelzprodukte.

durch die Kristallisationswärme ein Intervall mit langsamer Abkühlung ergibt. Die weitere Abkühlung erfolgt kontinuierlich. Das spezifische Wärmeleitungsvermögen kommt bei dieser schnellen Abkühlung nicht in Betracht. Die Masse des Versuchsmaterials betrug jedesmal 30 g als Summe der Oxyde, so daß die Summe der Kieselsäure und der entsprechenden Karbonate der Basen ein höheres Gewicht ergeben. Der äußere Durchmesser der verwendeten Tiegel aus gepreßter Kohle betrug 27 mm, der innere 20 mm, die Länge 126 mm.

Sind die Vorbedingungen der Versuche dieselben, so muß die

Masse und Abkühlungsgeschwindigkeit immer den gleichen Einfluß ausüben, d. h. diese Komponenten können bei einem Vergleich ausgeschaltet werden. Es bleibt als Unterschied die chemische Zusammensetzung und als Abhängige davon die verschiedene Viskosität, Kristallisationsgeschwindigkeit und das spontane Kristallisationsvermögen. Im folgenden soll versucht werden einen Zusammenhang des Kristallisationsvermögens im weiteren Sinn mit der chemischen Zusammensetzung zu geben.

Es folgen nun die Versuchsergebnisse, und zwar sind die Anteile der beiden Phasen, die nebeneinander in dem Schmelzprodukt gefunden wurden, wiedergegeben. Die Unterscheidung erfolgte an Dünnschliffpräparaten. Waren beide Phasen im Schmelzprodukt vorhanden, so wurde durch ein Mikrometerokular, das in 100 Felder geteilt ist, das Verhältnis des amorphen zum kristallinen Anteil durch Abzählen festgestellt.

	Amorph. (glasiger) Anteil	Kristalli- sierter Anteil	Anmerkung
Mg_2SiO_4	—	100	feinkörnig krist., ohne Glasspuren, scharf begrenzte Kristalle
Ca_2SiO_4	—	100	homogen, feinkörnig kristallisiert
Mn_2SiO_4	—	100	homogen kristallinisch
Fe_2SiO_4	—	100	deutliche Spuren von Glas; homogen feinkörnig kristallin
Zn_2SiO_4	100	—	undurchsichtiges weißliches Glas mit verschiedenen Farbtönen
K_4SiO_4	100	—	} durchsichtiges grünes Glas
Na_4SiO_4	100	—	
Li_4SiO_4	100	—	
MgCaSiO_4	—	100	vereinzelte Spuren von Glas (u. d. M.)
MgFeSiO_4	—	100	stellenweise Glasspuren (u. d. M.)
$9 \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ } ¹	—	100	mit mikroskopischen Glaseinschlüssen
$1 \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ }			
$5 \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ }	—	100	homogen kristallisiert
$1 \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ }			
$3 \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ }	—	100	das Schmelzprodukt zeigt zonaren Bau (Kern: Mg_2SiO_4 , Hülle Fe_2SiO_4 reicher)
$7 \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ }			
CaMnSiO_4	—	100	
CaFeSiO_4	—	100	homogen kristallisiert
MnFeSiO_4	—	100	

¹ Olivin von Kapfenstein bei Feldbach, Analyse, siehe HINTZE, Handb. d. Min. II.

	Amorph. (glasiger) Anteil	Kristalli- sierter Anteil	Anmerkung
MgSiO ₃	—	100	homogen kristallisiert
CaSiO ₃	—	100	mikroskop. Glaseinschlüsse
MnSiO ₃	—	100	nur teilweise homogen, randl. Glasspuren
FeSiO ₃	—	100	teilweise in homogen
ZnSiO ₃	—	—	homogen glasig
K ₂ SiO ₃	100	—	} homogen glasig
Na ₂ SiO ₃	100	—	
Li ₂ SiO ₃	100	—	
MgCaSi ₂ O ₆	—	100	kristallisiert in prismenartigen Kristallen
MgCaSi ₂ O ₆ } (Diopsid)	20	80	der kristall. Anteil zeigt Kristalle von
(FeCaSi ₂ O ₆)			bedeutenden Dimensionen
MgFeSi ₂ O ₆	—	100	vollkommen kristallin
MgSiO ₃ } (Bronzit)	—	100	in nadelförmig gestreckten Kristallen
FeSiO ₃	—	100	
CaMnSi ₂ O ₆	—	100	
CaFeSi ₂ O ₆	—	100	
KAlSi ₂ O ₆	100	—	} homogen glasig
LiAlSi ₂ O ₆	100	—	
NaAlSi ₂ O ₆	100	—	
NaFe ^{III} Si ₂ O ₆	[100	—]	dunkles Glas mit Magnetitkriställchen
NaAlSiO ₄	100	—	} glasig
MgAl ₂ SiO ₆	100	—	
CaAl ₂ SiO ₆	100	—	
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	5	95	zum größer. Teil krist. in spießig. Nadeln
NaAlSi ₃ O ₈ } (Labrador)	100	—	—
CaAl ₂ Si ₃ O ₈			
35 NaAl ₂ Si ₃ O ₈ } (Labrador)	90	10	—
65 CaAl ₂ Si ₃ O ₈			
NaAlSi ₃ O ₈ (Albit)	100	—	} glasig
KAlSi ₃ O ₈ (Orthoklas)	100	—	
Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂ (Granat)	100	—	
Ca ₃ Al ₂ Si ₂ O ₁₈ (Gehlenit)	100	—	} es zeigen sich u. d. M. sehr kleine nadel- förmige Kriställchen
Ca ₄ Al ₆ Si ₆ O ₂₅ (Meionit)	100	Spur	

Ca₂SiO₄ — sehr feinkörnig kristallisiert (hypokristallin), homogen ohne Spuren von Glas, einzelne (unter dem Mikroskop) dunkle, undurchsichtige Partien sind auf Verunreinigungen durch kohlige Substanz, die vom Tiegel herrührt, zurückzuführen. Die Modifikation ist eine rhombische von DAY u. ALLEN¹ mit (α u. β) bezeichnete.

¹ Tschermaks Min. u. petrogr. Mittlg. 26 (1907).

Dimensionen der Kristalle:

$2d^1$ [in der Richtung der kristallogr. Hauptachse (α)] = 0.01—0.05

$2d$ [in „ „ \perp der Streckung (γ, β)] = $\frac{0.005—0.03}{0.005—0.03}$

Mg_2SiO_4 — feinkörnig kristallisiert, ohne Glasspuren, rhombisch, identisch mit Forsterit. Die Kristalle sind deutlich ausgebildet, mit scharfer Begrenzung, vorherrschend 011, 110, 010.

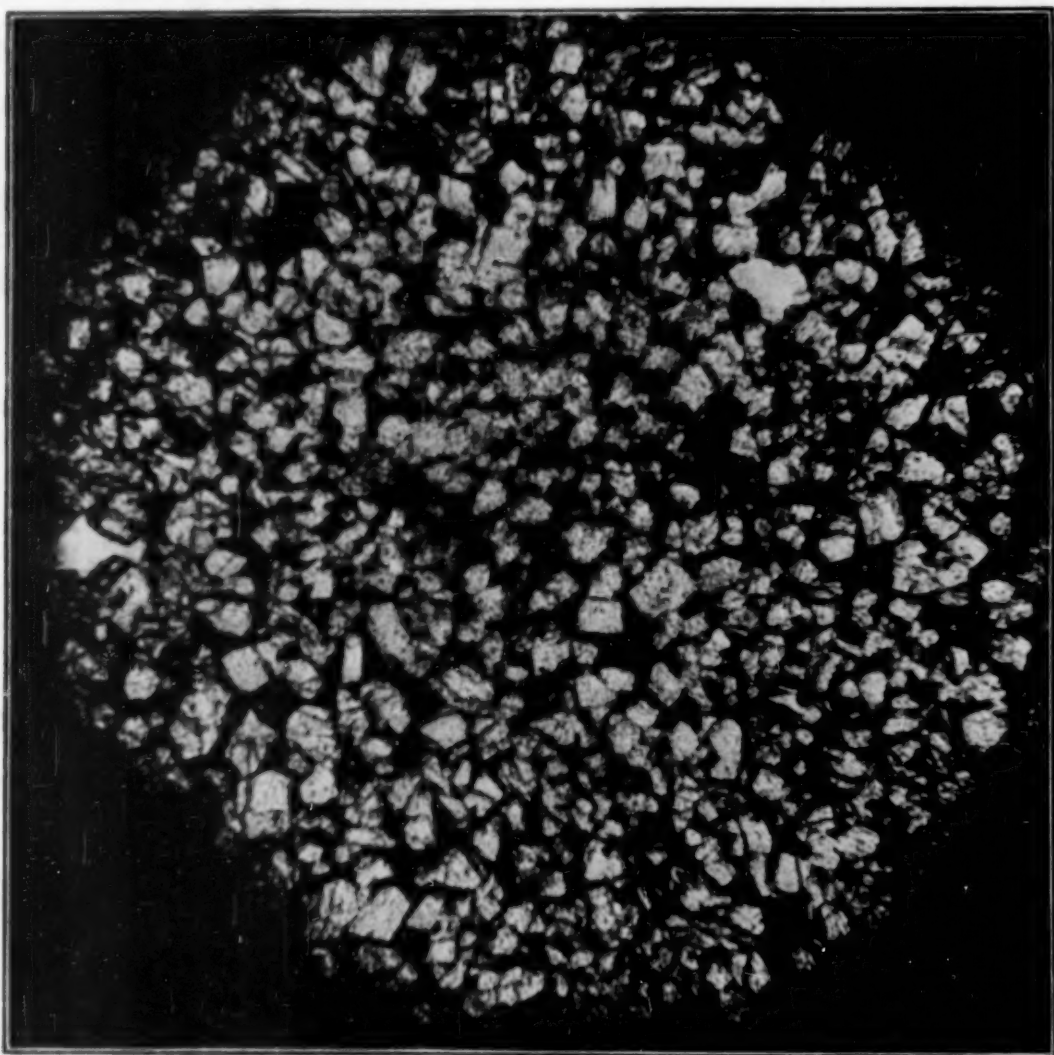


Fig. 3.

Fayalit, künstl. (Fe_2SiO_4), der Schliff zeigt die feinkörnige Struktur der Schmelze. (Ruhstrattofen).

Dimensionen der Kristalle:

$2d$ (in der Richtung der c -Achse, β) = 0.01—0.04.

$2d$ („ „ „ „ a -Achse, α) = 0.005—0.03.

$2d$ („ „ „ „ b -Achse, γ) = 0.005—0.03.

Fe_2SiO_4 — feinkörnig kristallisiert, rhombisch, identisch mit Fayalit; mit deutlichen Spuren von Glas, an den Tiegelwänden steigen die Prozente von Glas bis 2 %. Die Kristalle zeigen unter

¹ $2d$ bezeichnet die doppelte Zentraldistanz der Endflächen.

dem Mikroskop deutliche Begrenzung mit schwacher Eigenfärbung (braungelb). Vorherrschende Flächen 110, 010. Nadelförmige Kristalle mit stärkerer Entwicklung nach der c -Achse sind selten, doch wurden sie beobachtet.

Dimensionen der Kristalle:

2 d (Richtung der c -Achse, β) = 0.01 — 0.04.

2 d („ „ b -Achse, α) = 0.005 — 0.03.

2 d („ „ a -Achse, γ) = 0.005 — 0.03.

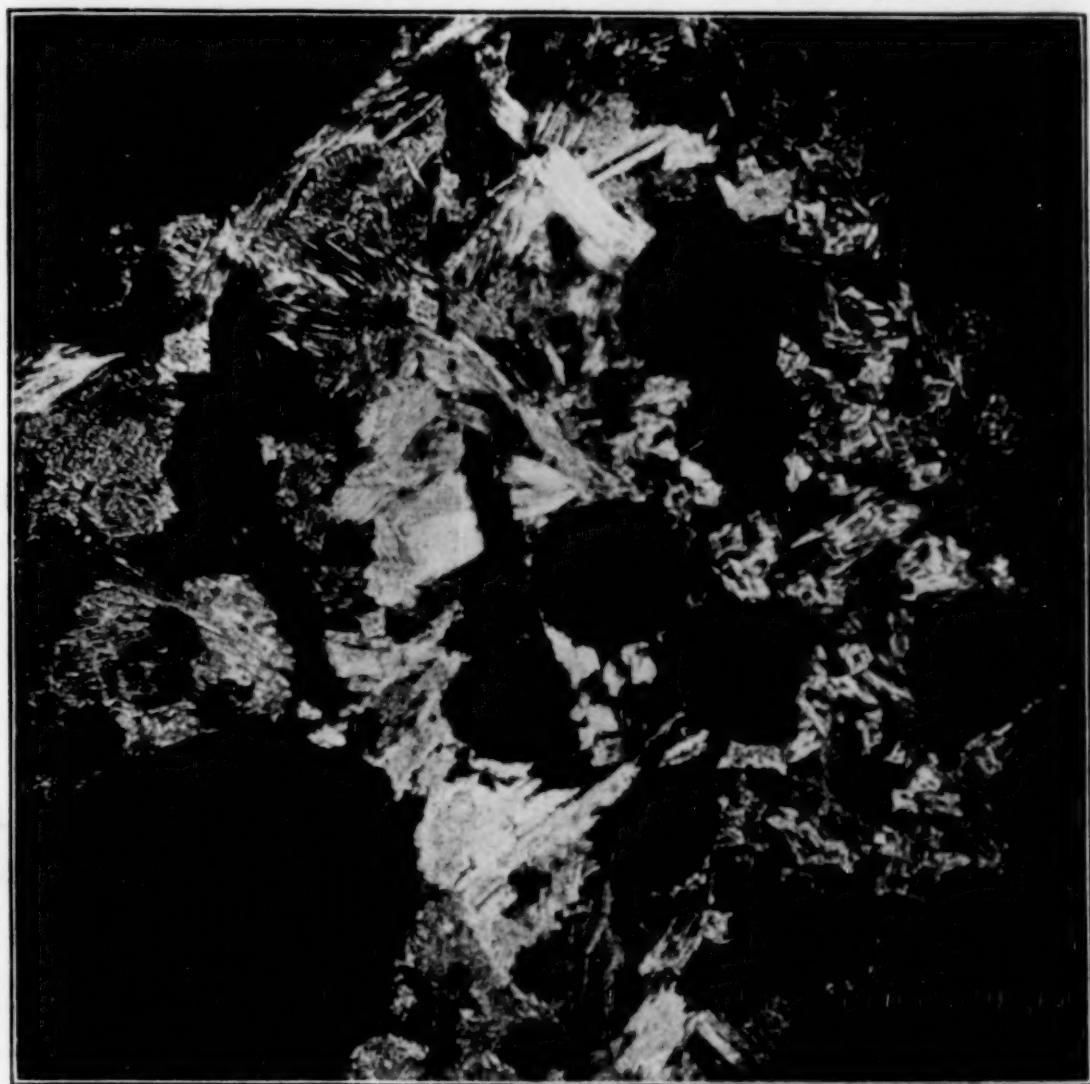


Fig. 4.

CaMnSiO_4 . — Die Größe der Kristalle ist bedeutender als bei dem Eisensilikat. Die Ausbildung ist spießig. (Ruhstrattofen.)

Mn_2SiO_4 — kristallisiert, homogen ohne Glaseinschlüsse. Makroskopisch ein Kristallaggregat mit deutlicher Spaltbarkeit. Unter dem Mikroskop zeigt sich die leistenförmige, spießige Ausbildung der Kristalle, die nach der c -Achse (β -Richtung) gestreckt erscheinen.

Dimensionen der Kristalle:

2 d (Richtung c -Achse, β) = 3—8 mm.

2 d („ „ nach der a -Achse, γ) = } bis 3 mm.
 2 d („ „ „ b -Achse, α) = }

FeMnSiO₄ — homogen kristallisiert, ohne Glasspuren. Die Kristalle sind leistenförmig, gestreckt nach der c -Achse.

Dimensionen der Kristalle:

2 d (in der Richtung γ) = 4—6 mm.

2 d („ „ „ α) = bis 3—4 mm.

2 d („ „ „ der c -Achse β) = bis . . . 4 mm.

FeCaSiO₄ — homogen kristallisiert, mit wenig Glasspuren, rhombisch; Kristalle meist leistenförmig gestreckt, zum Teil kurz gedrunen.

Dimensionen der Kristalle:

2 d (in der Richtung γ) = 0.1—3 mm.

2 d („ „ „ α, β) = 0.05—0.5 mm.

CaMgSiO₄ — homogen kristallisiert, mit Spuren von Glas. Kristallhabitus: kurz, gedrunen, von prismatischem Bau; leistenförmige Kristalle selten.

Dimensionen der Kristalle:

2 d (in der Richtung γ) = 0.005—0.6.

2 d („ „ „ α, β) = 0.005—0.4.

MgFeSiO₄ — homogen kristallisiert, mit Spuren von Glas; rhombisch; die Kristallausbildung ist deutlich, mit scharfer Begrenzung, Habitus: kurz, prismatisch; häufigste beobachtete Flächen 010, 210, 110.

Dimensionen der Kristalle:

2 d (in der Richtung der c -Achse β) = 0.01—0.05.

2 d („ „ „ „ b -Achse α) = 0.008—0.04.

2 d („ „ „ „ a -Achse γ) = 0.01—0.05.

$\left. \begin{matrix} 5 \text{ Mg}_2\text{SiO}_4 \\ 1 \text{ Fe}_2\text{SiO}_4 \end{matrix} \right\}$ — kristallisierte homogen, Verhalten und Kristallgröße fast gleich wie bei **MgFeSiO₄**; die Kristalle sind von etwas kleineren Dimensionen.

2 d (β) = 0.005—0.03, 2 d (α) (γ) = 0.005—0.02.

$\left. \begin{matrix} 3 \text{ Mg}_2\text{SiO}_4 \\ 7 \text{ Fe}_2\text{SiO}_4 \end{matrix} \right\}$ — kristallisierte unter Differentiation aus. Die Kern-

partien waren heller gefärbt, umsäumende Ränder dunkler mit braunem Ton. Dies entspricht einer Anreicherung des Fe_2SiO_4 in den Randpartien, die später auskristallisierten als der Kern. Diese Mischung ist dennoch bei der gewählten Abkühlung nicht beständig.

$\left. \begin{array}{l} 9 \text{Mg}_2\text{SiO}_4 \\ 1 \text{Fe}_2\text{SiO}_4 \end{array} \right\}$ (natürlicher Olivin von Kapfenstein bei Feldbach). Das

Schmelzprodukt ist kristallisiert körnig, mit zahlreichen mikroskopischen Glaseinschlüssen. Spuren von Skelettbildungen. Die



Fig. 5.

$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$. — Diopsid künstl. Die Ausbildung der Kristalle nach der Hauptachse tritt mehr hervor, stellenweise Skelettbildungen.

Dimensionen der Kristalle ist beträchtlich abweichend von den der künstlichen Schmelzen.

$$2 d (\beta, c) = 0.08-1.2.$$

$$2 d (\gamma, a) = 0.08-1.2.$$

$$2 d (\alpha, b) = 0.05-1.2.$$

Zn_2SiO_4 — erstarrte homogen glasig, ohne Kristallbildung. Auch Sphärolithe wurden nicht beobachtet.

MgSiO₃ — kristallisiert, feinkörnig, ohne Glasspuren. Die Kristalle sind schlecht voneinander getrennt, mit undeutlicher Begrenzung, rhombisch:

$$2 d (a, b) = 0.005 \text{ mm} \qquad 2 d (c) = 0.01.$$

MgSiO₃ — homogen kristallisiert, sehr kleine bläschenförmige Einschlüsse. Kristalle gestreckt nach der *c*-Achse.

$$2 d (\text{nach der Richtung der } a, b) 0.075\text{—}0.14 \text{ mm.}$$

$$2 d (\text{,, , , , } c) 0.5\text{—}1.5 \text{ mm.}$$

CaSiO₃ — homogen kristallisiert, in den Kristallen finden sich kleine Einschlüsse (isotrop), desgleichen finden sich Glasspuren an den Begrenzungsflächen der Kristalle, jedoch in beschränktem Maße, ebenso ist hier kohlige Substanz zu finden. Achsenwinkel sehr klein, so daß scheinbare Einachsigkeit herrscht, hexagonal oder pseudohexagonal¹ (Auftreten von Zwillingslamellen. Optisch positiv).

Dimensionen der Kristalle:

$$2 d (\text{in der Richtung } \gamma) 0.06\text{—}0.18 \text{ mm.}$$

$$2 d (\text{,, , , } \alpha) 1.5\text{—}3.5 \text{ mm.}$$

MnSiO₃ — Produkt der zusammengeschmolzenen MnO und SiO₂ homogen ohne Glasspuren, am Rand der Schmelze nicht homogen mit Glasspuren.

Dimensionen der Kristalle:

$$2 d (\alpha\text{-Richtung}) = 0.5\text{—}4 \text{ mm.}$$

$$2 d (\gamma\text{-Richtung}) = 0.05\text{—}0.3 \text{ mm.}$$

FeSiO₃ — Schmelzprodukt nicht homogen, neben Magnetit auch Glas, mit Hypersthen nicht mit Sicherheit zu identifizieren.

$\left. \begin{matrix} \text{MgSiO}_3 \\ \text{FeSiO}_3 \end{matrix} \right\}$ — Bronzit, aus Kupferberg bei Baireuth; homogen, vollständig kristallisiert, mikroskopische Glaseinschlüsse sind nur mit stärkster Vergrößerung wahrzunehmen. Die Schmelze erstarrte in radialfaserigen Kristallen, die fächerförmig angeordnet sind.

Dimensionen der Kristalle:

$$2 d (\text{in der Richtung } \gamma, c) = 2\text{—}5 \text{ mm.}$$

$$2 d (\text{,, , , } \alpha, \beta) = 1\text{—}3 \text{ mm.}$$

CaMgSi₂O₆ homogen kristallisiert, am Rande der Schmelze Glas mit mikroskopischen Einschlüssen von Glas und kohligter Substanz.

¹ Vgl. DAY u. ALLEN, TSCHERMAKS Mitt. XXVI, S. 220.

Sehr häufig Zwillingsbildung nach 100. Kristallaggregate leistenförmig, gut spaltbar.

Dimensionen der Kristalle:

2 d (in der Richtung der c -Achse $[\gamma]$) = 2.10, 3.4, 4—5.

2 d („ „ „ „ a - u. b -Achse, β , α) = 0.34—0.4.

CaMgSi₂O₆ — Diopsid von Zermatt; die Schmelze ist zum Teil kristallisiert, zum Teil glasig erstarrt.

Dimensionen der Kristalle:

2 d (in der Richtung der c -Achse $[\gamma]$) = 3.5—8 mm.

2 d („ „ „ „ b -, a -Achse) = 0.5—3 mm.

CaAl₂Si₂O₈ — Die Schmelze ist zum größeren Teil kristallisiert; das Glas ist deutlich getrennt von den kristallisierten Partien, die vom Zentrum der Schmelze ausgehen. Die Kristalle sind leistenförmig gestreckt nach (α). Die Dimensionen sind stark verschieden.

2 d (in der Richtung α) = 0.02—0.8 mm.

2 d („ „ „ „ γ) = 0.01—0.06 mm.

Ergebnisse.

1. Die Silikatschmelzen erstarrten bei der raschen Abkühlung meist ganz kristallin oder amorph-glasig. Übergänge, das sind Schmelzpunkte, in welchen beide Phasen nebeneinander vorkommen, sind bei der angewendeten Abkühlungsgeschwindigkeit selten.

2. Die Orthosilikate der Alkalien bilden eine zusammengehörige Gruppe, die glasig erstarrte ohne eine Spur von Kristallen erkennen zu lassen. Lithium zeigt insofern ein etwas abweichendes Verhalten, als das Lithiumsilikat bei etwas langsamerer Abkühlung leicht kristallin erstarrte. Die Gruppe der Orthosilikate von Mg, Ca, Fe⁺⁺, Mn⁺⁺ zeigen sowohl in ihren einfachen als auch gemischten Silikaten eine gemeinsame Tendenz zu kristallisieren, was durch die kristalline Erstarrung ohne Glasbildung zum Ausdruck kommt. Große Übereinstimmung bezüglich des Kristallisationsvermögens zeigen isomorphe Mischungen (Olivine).

3. Die Kristallgröße der Orthosilikate ist eine verhältnismäßig geringe, die Zahl der Individuen dementsprechend eine große.

4. Die Metasilikate der Alkalien erstarrten glasig. Lithium zeigt die schon oben erwähnte Abweichung. Die Gruppe der Mg, Ca, Fe, Mn zeigt in ihren einfachen Verbindungen eine übereinstimmende große Tendenz zu kristallisieren. Die kombinierten Meta-

silikate dieser Gruppe besitzen diese Tendenz nicht in dem Maße, wie die einfachen. Desgleichen zeigen die mehrfach zusammengesetzten Metasilikate auch untereinander differierende Eigenschaften bezüglich des Kristallisationsvermögens.

5. Die Kristallgröße der Metasilikate ist durchwegs die bedeutendste, die Kernzahl anscheinend klein. Dabei ist es jedoch nicht ausgeschlossen, daß die Kernzahl bei manchen einfachen Metasilikaten, die vollständig kristallin erstarrten, nicht klein ist, die Individuen sich aber infolge der großen linearen Kristallisationsgeschwindigkeit andere Individuen nicht zur Ausbildung kommen ließen.

6. Die untersuchten komplexen Polysilikate erstarrten mit wenigen Ausnahmen glasig. Zu letzteren gehören Anorthit und Anorthit-substanz enthaltende Silikate, welche letztere Spuren von Kristallen erkennen lassen.

7. Das Kristallisationsvermögen der einfachen Silikate ist einerseits gebunden an das Vorhandensein der Basen Mg, Ca, Fe, Mn. Der Gehalt an Kieselsäure ist für den Aggregatzustand, in den die Schmelzen gekommen sind, nicht allein maßgebend. Bei Polysilikaten ist ein Zusammenhang ihrer chemischen Zusammensetzung mit dem Kristallisationsvermögen insofern zu erkennen, als die einfacher zusammengesetzten Silikate eine größere Tendenz zu kristallisieren zeigen, als die höher konstituierten.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Hofrat C. DOELTER, erlaube ich mir für die Anregung zu dieser Arbeit sowie seine stete Hilfe bei der Durchführung meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Wien, Mineralogisches Institut der Universität, Juni 1912.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Juli 1912.

Über die Bestimmung des Wassers und der Kohlensäure in Mineralien und Gesteinen.

Von

M. DITTRICH und W. EITEL.

Mit 1 Figur im Text.

Bei der Anwendung der vor kurzem¹ beschriebenen Verbesserungen der LUDWIG-SIPÖCZschen Wasserbestimmungsmethode in Silikaten erhält man äußerst genaue und gut stimmende Resultate, allein die Ausführung des Verfahrens ist ziemlich mühsam und erfordert viel Übung. Ferner kann man nach dieser Methode nur das Wasser bestimmen, während es dadurch nicht möglich ist, da sich bei der hohen Temperatur der Schmelze immer etwas Soda zersetzt, gleichzeitig auch etwa vorhandene Kohlensäure zu ermitteln. Aus diesem Grunde ist die Methode zwar für Mineralien, namentlich dann, wenn nur wenig Substanz vorhanden ist und diese nur Wasser, aber keine Kohlensäure enthalten, von großem Werte; für Gesteine, in denen vielfach Wasser und Kohlensäure gleichzeitig vorkommen, dagegen etwas zu umständlich, da stets eine besondere Kohlensäurebestimmung ausgeführt werden muß.

Daher erschien es erstrebenswert, neben der verbesserten LUDWIG-SIPÖCZschen Methode auch noch ein Verfahren zu besitzen, durch welches in einer Operation Wasser und Kohlensäure gleichzeitig bestimmt werden können. Es wurden deshalb Versuche angestellt, ob es nicht möglich wäre, wie dies auch schon von anderer Seite² geschehen war, das Alkalikarbonat durch Natriummetaphosphat oder durch Borax zu ersetzen. Leider gelang es nicht, bei sogenannten blinden, d. h. ohne Gesteinpulver ausgeführten Versuchen, diese Substanzen genügend Gewichtskonstant zu erhalten, und ferner dauerte das Einschmelzen des Gesteinpulvers ganz erheblich länger als eine Bestimmung nach SIPÖCZ erfordert hätte. Aus diesem Grunde wurden die Versuche mit derartigen Schmelzmitteln vorläufig aufgegeben.

¹ Z. anorg. Chem. 75, 373—381.

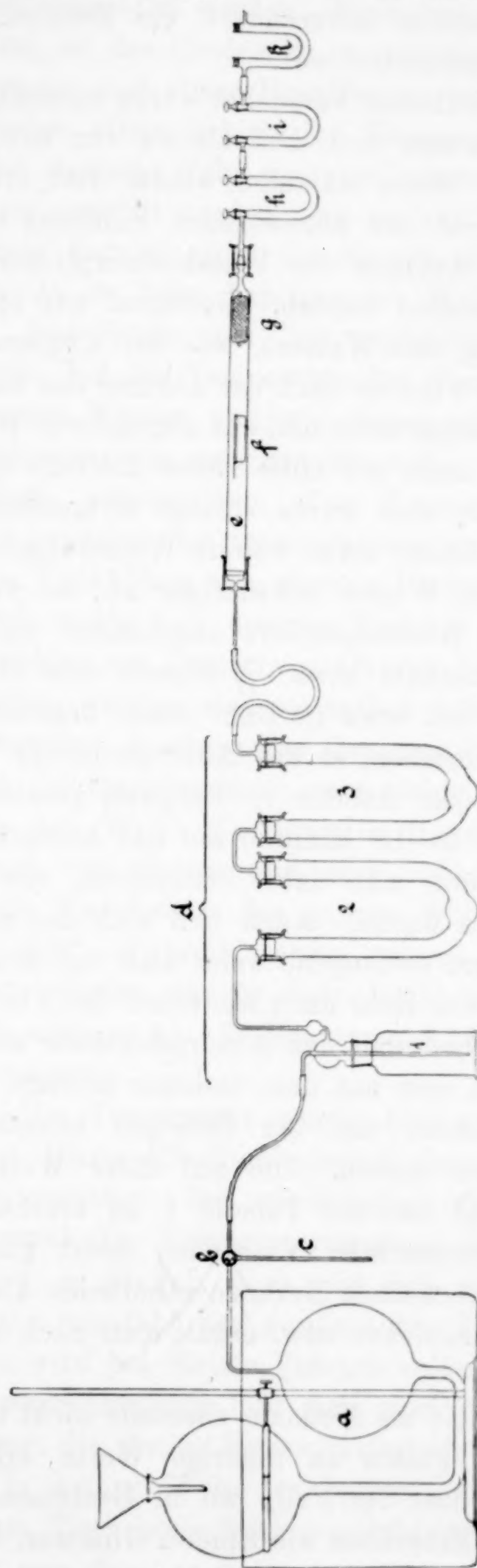
² JANNASCH, Gewichtsanalyse, 2. Aufl., S. 363 u. f. — W. BÖTTGER, Zeitschr. analyt. Chem. 49 (1910), 487. — F. A. GOOCH und S. B. KUZIRIAN, Z. anorg. Chem. 71 (1911), 323.

Die guten Erfahrungen, welche wir bei der Verbesserung der SIPÖCZschen Methode (s. o.) mit Quarzglasröhren gemacht hatten, veranlaßten uns zu versuchen, ob sich die in der Einleitung der früheren Arbeit angeführte Methode — Erhitzen der Substanz in einem Kaliglasrohr unter Durchleiten eines trockenen Luftstromes und Auffangen des ausgetriebenen Wassers — nicht in der Weise zu einer allgemein brauchbaren und bequem ausführbaren gestalten ließe, daß man das Glasrohr durch ein solches aus geschmolzenem Bergkristall ersetzte, welches ein viel stärkeres Erhitzen gestattete. Dabei war noch die Hoffnung vorhanden, auch Kohlensäure in Mineralien allein oder neben Wasser in diesen und in Gesteinen ermitteln zu können.

Das hierfür verwendete Quarzglasrohr war dem für die verbesserte SIPÖCZsche Methode ähnlich, nur war es etwas enger, nämlich 10 mm weit und 40 cm lang, bei 0.5 mm Wandstärke; das Zuführungsrohr der getrockneten Luft, ebenfalls aus Quarz, war eingeschliffen und durch Federn und Häkchen mit dem Erhitzungsrohr verbunden, das andere Ende der Röhre war spitz ausgezogen und daran saß aufgeschliffen das Wasserabsorptionsrohr. Das Rohr lag wieder auf einem kurzen Verbrennungsofen und konnte sowohl durch einen Reihenbrenner (mit 7 Bunsenbrennern) und auch durch ein starkes 6faches Gebläse erhitzt werden. Zur Aufnahme der Substanz diente für niedere Temperaturen ein Porzellan-, für höhere ein dünnwandiges Platinschiffchen von 6 cm Länge und etwa 2 g Fassungsvermögen. Die Lufttrocknung geschah durch das früher beschriebene Kugelgasometer und den Trockenapparat. Die Anordnung des ganzen Apparates ist aus der Figur ersichtlich. Zur Entfernung der geringen Spuren Kohlensäure mußte die Luft, ehe sie in den Schwefelsäuregasometer gelangte, ein längeres, mit Ätzkalistückchen gefülltes U-Rohr passieren. Zum Zurückhalten von S, SO₃ usw. wurde entweder bei größeren Mengen, kurz vor dem verengten Teile des Rohres zwischen Glaswolle eine Schicht Bleioxyd-Bleisuperoxyd, welches durch mäßiges Erhitzen im Porzellantiegel von Wasser und Kohlensäure befreit war, gegeben und diese während des Versuches mit einem kleinen Flämmchen erhitzt oder, was sich namentlich bei geringem S- usw. Gehalt als sehr handlich erwies, eine gerade die Röhre ausfüllende Spirale von engmaschigem Silberdrahtnetz von 6 cm Länge eingeschoben, welche ebenfalls mäßig stark erhitzt wurde.

Zur Kontrolle, wie der Apparat funktionierte, wurde zunächst

nach Vortrocknung des Rohres durch kurzes Erwärmen unter Luft-
durchleiten ein sog. blinder Versuch (ohne Substanz) ausgeführt;



Apparat zur Bestimmung des Wassers und der Kohlensäure durch direktes Glühen der Substanz
im Quarzglasrohr.

a) Luftgasometer, mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt. b) Dreiweghahn. c) Luftzuführungsrohr (von der Pumpe).
d) Trockenapparat: 1. Schwefelsäure-Waschflasche; 2. u. 3. U-Röhren mit Glaswolle und Schwefelsäure gefüllt. e) Quarz-
glasrohr. f) Platinschiffchen. g) Silberspirale.¹ h) Wasserabsorptionsrohr, mit Schwefelsäure-Bimstein beschickt. i) Natron-
kalkrohr. k) Chlorkalciumschutzrohr.

¹ An Stelle dieser Spirale kann auch ein Gemisch von Bleisuperoxyd und Bleisuperoxyd zwischen Glaswollepfropfen
an das Ende des Rohres gelagert dienen.

das Rohr zeigte nach dem Erkalten und Wiegen keine Zunahme, ebenso blieb auch das Gewicht eines hinter das Wasserabsorptionsrohr geschalteten Natronkalkrohres unverändert, ein Zeichen, daß die durchgeleitete Luft kohlensäurefrei war.

Zur Ausführung des eigentlichen Versuches wurde zunächst das Rohr durch schwaches Erwärmen und Durchleiten von trockener Luft vollständig getrocknet. Wenn dasselbe wieder fast erkaltet war, wurde das Schiffchen mit der abgewogenen Substanz eingeschoben und es konnte nach Anfügen des Wasserabsorptionsrohres sofort mit dem Erhitzen begonnen werden. Genügten nur niedere Temperaturen zur Vertreibung des Wassers, wie bei Kupfersulfat, Gips usw., so wurde nur eine Flamme nach der anderen des Reihenbrenners höchstens halbhoch angezündet und das abgegebene Wasser mit fächernder Flamme oder auch mit Hilfe heißer Kacheln in das Absorptionsrohr übergetrieben; dies wurde solange fortgesetzt, bis auch bei etwas stärkerem Erhitzen keine weitere Wasserabgabe erfolgte. Gab die Substanz das Wasser schwieriger ab, so wurden sofort etwa 5 Flammen des Reihenbrenners angezündet und das Rohr unter Zudecken der Kacheln etwa $\frac{1}{2}$ Stunde zum Glühen gebracht. Das ausgetriebene und etwa im Rohr schon kondensierte Wasser wurde, wie oben beschrieben, in das Absorptionsrohr übergetrieben. Schließlich wurde das Gebläse in Tätigkeit gesetzt und die Stelle mit dem Schiffchen 5—10 Minuten auf das heftigste geblüht. In vielen Fällen konnte man dabei beobachten, wie jetzt noch weiter Wasser abgegeben wurde. Auch ließ sich das zuletzt ausgetriebene Wasser gesondert auffangen, wenn man vor dem Erhitzen mit dem Gebläse erst das Rohr nach Abdrehen der Flammen des Reihenbrenners erkalten ließ und das Absorptionsrohr wog, es dann wieder vorlegte und nun erst mit dem Gebläse erhitzte. Die Gewichtsabnahme des Schiffchens mit der Substanz konnte zur Feststellung des Glühverlustes dienen. Die auf diese Weise erhaltenen Zahlen stimmen, wie aus der Tabelle 1 zu ersehen ist, bei einer großen Zahl der untersuchten Mineralien meist gut mit den nach der verbesserten SIPÖCZschen Methode erhaltenen überein, bei einigen Mineralien wie Hornblende usw. erhält man nach SIPÖCZ jedoch stets höhere Zahlen.

Für Gesteine (Tabelle 3) ist die Methode ebenfalls nicht immer anwendbar, da in manchen Fällen zu niedrige Werte erhalten wurden. Es ist dies überall dort der Fall, wo in Gesteinen sehr schwer ihr Wasser abgebende Mineralien wie Epidot, Glimmer, Horn-

blende usw. enthalten sind; diese letzteren werden durch die übrige Gesteinsmasse umhüllt und können nicht direkt der schärfsten Glühhitze ausgesetzt werden. Besonders charakteristisch für dieses Verhalten ist das Gestein 4, in welchem erhebliche Mengen Epidot und Glimmer und etwas Hornblende enthalten sind; obwohl die beiden ersteren allein erhitzt ihr Wasser vollständig abgeben, gelingt es nicht, dasselbe völlig auszutreiben, wenn die Mineralien von Gesteinsmasse umhüllt werden; die geringe Menge der vorhandenen Hornblende konnte nicht die Schuld an dem zu niedrigen Wasserwert sein, da sie beim Erhitzen das Wasser bis auf etwa 0.3% abgibt.

Aus diesen zum Teil ungünstigen Resultaten schien hervorzugehen, daß die Temperatur des Gasgebläses nicht genügt, um das gesamte Wasser und wie weiter unten beschrieben ist, ebenso die Kohlensäure in manchen Mineralien, und besonders in gewissen Gesteinen, auszutreiben. Zur Konzentration der Hitze wurde deshalb zunächst das Quarzglasrohr an der zu erhitzenden Stelle mit einer Umhüllung von dünnem Platinblech umgeben, allein auch dadurch wurde kein besseres Resultat erhalten; ebensowenig hatte bei Gesteinen ein Zusatz von Quarzpulver Erfolg. Das Gas-Sauerstoffgebläse, welches eine wesentlich höhere Temperatur gibt, war nicht anwendbar, da dann das Quarzrohr erweicht wäre. Es wurde deshalb der Gasofen durch einen elektrisch heizbaren Platinwiderstandsofen von W. C. Heraeus in Hanau ersetzt; derselbe besaß eine Länge von 20 cm und eine lichte Weite von 20 mm, er konnte durch Einschalten des ganzen Widerstandes innerhalb $\frac{1}{4}$ Stunde auf 900° erwärmt werden, durch allmähliche Ausschaltung des Widerstandes war es dann leicht möglich, die Temperatur innerhalb weiterer 15—20 Minuten auf 1200—1250°, sogar bis auf 1400° zu steigern.

Die Temperatur wurde bestimmt mit einem aus Platin und einer Platin-Rhodiumlegierung bestehenden Thermoelement nebst Galvanometer. Bei wiederholten Versuchen braucht jedoch nicht jedesmal die Temperaturmessung mit dem Thermoelement zu erfolgen, es genügt, wenn man sich am Widerstand Marken anbringt, welche ungefähr den gewünschten Temperaturen entsprechen. Der Ofen wird bei diesem Versuch selbstverständlich ziemlich warm, die Asbest-Schutzhülle läßt sich aber bequem noch mit der Hand anfassen: die lästige Hitzewirkung wie beim Gasofen oder Gasgebläse ist in keiner Weise zu spüren, man kann die Bestimmung auf jedem Tisch ohne Schutzvorrichtung ausführen.

Die bei Anwendung dieses Ofens erhaltenen Resultate der Wasserbestimmungen sind in manchen Fällen, z. B. bei der Hornblende, und in dem Gestein 4 wesentlich höher als wie sie durch das Gasgebläse erhalten wurden; sie stimmen mit den nach Sipöcz gefundenen Zahlen gut überein. Die Ausführung einer derartigen Bestimmung ist in etwa 1 Stunde beendet, und das dann noch warme Rohr ist sofort für eine neue Bestimmung gebrauchsfertig.

Dadurch ist bewiesen, daß der Grund für das Mißlingen der früheren, mit dem Gasgebläse ausgeführten Versuche nur in der zu niedrigen, oder vielleicht auch ungleichmäßigen Temperatur¹ desselben gelegen ist, und andererseits, daß es mittels des elektrischen Widerstandsofens möglich ist, allem Anschein nach in den meisten Fällen, mit Ausnahme stark fluorhaltiger Substanzen, deren Fluorgehalt störende Umsetzungen veranlaßt, das Wasser und ebenso die Kohlensäure (s. u.) — letztere selbstverständlich nur bei Abwesenheit von Graphit und organischen Substanzen — in Mineralien und Gesteinen durch direktes Glühen zu ermitteln.

Die Möglichkeit, das Quarzrohr sehr stark erhitzen zu können, legte die Wahrscheinlichkeit nahe, die obige Vorrichtung auch zur Bestimmung der Kohlensäure in Mineralien benutzen zu können. Die Versuchsanordnung war die gleiche, nur wurden zwischen dem Wasserabsorptions- und dem Schutzrohr noch zwei mit Natronkalk gefüllte U-Röhren eingeschaltet. Um einen Prüfstein der Methode zu haben, wurde gleich dasjenige Mineral in den Kreis der Untersuchungen gezogen, welches am schwierigsten etwa bei 900° die Kohlensäure vollständig abgibt, nämlich der Kalzit. Es zeigte sich (Tabelle 2), daß es selbst bei längerem Erhitzen mit vollster Gebläseflamme nicht möglich war, die CO₂ völlig zu entfernen; wurde da-

¹ Bei dieser Gelegenheit wurde auch die durch die Gasheizung erzielte Temperatur ermittelt; die Lötstelle des Thermoelements kam dabei in die Mitte des auf beiden Seiten geschlossenen Erhitzungsrohres zu liegen. Es zeigte sich, daß beim Erhitzen mit dem Reihenbrenner je nach dem Gasdruck Temperaturen von 870—890° erhalten wurden; bei Anwendung des Gasgebläses stieg die Temperatur gewöhnlich bis auf 1070°, manchmal sogar auf 1130°. Allein es war nur bei ganz gleichmäßigem Treten des Gasgebläses möglich, konstant diese Temperatur zu erhalten; bei etwas zu starkem Blasen sank die Temperatur sofort nicht unerheblich. Auch erfolgt die Erhitzung mit dem Gebläse nur jedesmal an einer einzelnen nicht allzu großen Stelle, durch den elektrischen Widerstandsofen wird dagegen das ganze Schiffchen gleichzeitig und gleichmäßig erhitzt.

gegen das Kalzitpulver mit der doppelten Menge (kohlensäurefreien) Quarzpulvers gemischt und erhitzt, so erhielt man die richtigen CO_2 -Werte. Offenbar wird durch die Beimischung des Quarzpulvers der Kalzit aufgelockert, so daß die CO_2 leichter entweichen kann, und ist so, da ein Zusammenschmelzen nicht stattfindet, der Einwirkung der Hitze leichter zugänglich, als wenn er nur allein in dichter Masse sich im Schiffchen befindet oder das Quarzpulver wirkt als Katalysator, ohne selbst in Reaktion zu treten. Wurde dagegen die Erhitzung im elektrischen Ofen vorgenommen und dabei Temperaturen von etwa 1100° angewendet, so erhielt man sofort die richtigen Resultate.

Die Quarzglasröhren werden beim Erhitzen bis etwa 1000° nur wenig angegriffen und halten ziemlich lange. Bei höheren Temperaturen (über 1200°) entglasen sie jedoch unter Übergang der amorphen Kieselsäure in kristallisierten Tridymit, was ein Brüchigwerden und Undichtwerden der Röhren zur Folge hat; zwar können die schadhaften Stellen durch Einsetzen neuer Stücke wieder brauchbar gemacht werden, allein die Reparaturen werden auf die Dauer ziemlich kostspielig.

Es erschien daher wünschenswert für Wasser- und Kohlensäurebestimmungen, welche bei derartig hohen Temperaturen ausgeführt werden müssen, Röhren aus beständigerem Material zu verwenden. Zu diesem Zweck wurde von Heraeus in Hanau ein dem Quarzglasrohr in Form ähnliches Rohr aus Platin-Iridium gefertigt, an welchem das eine Ende — dem weiteren Schliffteil des Quarzrohres entsprechend — aus Nickel bestand und an das Platinrohr angeschweißt war. Wenngleich eine derartige Röhre ziemlich teuer ist (ca. 500 M.), so besitzt sie doch gegenüber den Quarzröhren den Vorteil, daß sie ihren Wert dauernd behält und daß Reparaturen so gut wie gar nicht daran nötig sind.

Das Rohr hat eine Länge von 35 cm und 10 mm innere Weite und wiegt ca. 60 g. Es besteht aus Platin, welchem 10% Iridium zugesetzt sind, da reines Platin sich zu leicht verbiegen würde. Auf das ausgezogene Ende ist das Absorptionsrohr aufgeschliffen; eine Befestigung der Absorptionsröhren an das Platinrohr mittels Haken und Federn, wie das früher angegeben war, ist nicht nötig, wenn der Schliff genügend lang ist.

An das weitere Ende der Röhre ist zunächst noch ein etwas stärker, wandiges, 6 cm langes Nickelrohr angeschweißt und in dieses ein engeres, 10 cm langes Nickelrohr mit seinem erweiterten und

verdickten Ende eingeschliffen; an beiden Nickelteilen sind Haken angebracht, über welche zur Sicherung der Dichtung ein dünner Draht mehrere Male umgewickelt wird.

Das Erhitzen der Substanz geschieht wieder in einem kleinen Schiffchen, welches ebenfalls aus Platin-Iridium besteht, da sich ein solches weit weniger verbiegt und längere Zeit seine Form behält, als ein Schiffchen aus reinem Platin.¹

Zum Zurückhalten von Schwefel, Chlor usw. nimmt man statt des Bleioxyd-Bleisuperoxydgemisches, wodurch beim Verstreuen innerhalb der Röhre leicht eine Beschädigung des Platinrohres herbeigeführt werden kann, besser eine 4—5 cm Silberdrahtnetzspirale, welche jedoch in ihrer Lage an der Spitze der Platinröhre genau fixiert werden muß, da beim tieferen Hineinrutschen in die Röhre ein Verschmelzen mit dem Platin möglich ist; man erreicht dies dadurch, daß man einen längeren Silberdraht durch die Drahtnetzspirale schiebt, auf deren inneren Seite umbiegt und das längere Ende aus dem Rohre herausragen läßt; dadurch kann man stets sehen, ob sich die Silberspirale an ihrem richtigen Platze befindet. Während des Versuches ist das dem Schiffchen mit der Substanz zuliegende Ende der Spirale mit einer darunter gestellten Bunsenflamme mäßig stark, jedoch nicht bis zur dunklen Rotglut zu erhitzen, um so sicher allen Schwefel usw. zurückzuhalten.

Die Temperatur wird entweder, wie oben angegeben, mittels des Widerstandes reguliert oder geschieht mit einem Thermoelement; bei dauernder Benutzung des letzteren bindet man die beiden Schenkel des Elementes, welche durch Kapillaren von MARQUARscher Masse voneinander isoliert sind, mittels Platindraht an dem Platinrohr fest und fixiert dadurch gleichzeitig die Lage der Lötstelle genau in der Mitte der Röhre.

Die Ausführung der Erhitzung geschieht ebenso wie dies beim Quarzrohr beschrieben. Das Abkühlen der Röhre dauert etwas länger, da der elektrische Ofen nur langsam erkaltet und ein Ein-

¹ Zur Entfernung der vielfach bei dem Versuch geschmolzenen Mineralien und Gesteine erhitzt man das Schiffchen zunächst über der Gebläseflamme und taucht es in kaltes Wasser; dadurch springt meist die Schmelze heraus oder bekommt Risse. Schließlich gibt man trockene Soda in das Schiffchen und schmilzt alles zusammen oder legt das Schiffchen vorher noch einige Stunden in ein Gemisch von warmer Fluß- und Salzsäure, welches sich in einem größeren Platintiegel befindet. Da die Reinigung der Schiffchen längere Zeit beansprucht, empfiehlt es sich, wenn mehrere Bestimmungen rasch hintereinander gemacht werden sollen, zwei oder drei derartige Schiffchen zu besitzen.

blasen von Luft ein Springen der MARQUARDSchen Röhre zur Folge haben würde; man kann deshalb nur zwei Bestimmungen an einem Vormittag ausführen. Die nach diesem Verfahren bei Temperaturen von 1250—1300° erhaltenen Resultate¹ sind auch bei den schwerstzersetzlichen Mineralien und Gesteinen die gleichen, welche nach der verbesserten SIPÖCZschen Methode gewonnen wurden.

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, daß die Anwendung des elektrisch heizbaren Platin-Widerstandsofens namentlich für die Bestimmung des Wassers und auch der Kohlensäure in Mineralien und Gesteinen einen erheblichen Fortschritt bedeutet.

Da man den Ofen durch allmähliche Ausschaltung des Widerstandes auf jede beliebige Temperatur bis beinahe 1400° einstellen kann, ist die Möglichkeit gegeben, wasserhaltige Mineralien daraufhin zu untersuchen, bei welcher Temperatur sie das Wasser abgeben, ob sie dasselbe auf einmal verlieren, oder ob die Abgabe zum Teil bei niedriger Temperatur, zum Teil erst bei stärkerer Hitze erfolgt, ob also das Wasser nur locker gebunden oder fest mit dem Molekül als OH-Gruppe bzw. H-Atom vereinigt ist. Diese Versuche sollen demnächst in Angriff genommen werden und dürften voraussichtlich dazu beitragen, einstmals Einblicke in die Konstitution mancher Mineralien zu geben.

Tabelle 1.

Substanz	Gew. der Subst. in g	Erhaltenes Wasser in g	in %	Glühverlust d. Subst. in g	in %
Epidot	a) mit Gasgebläse:				
(Sulzbachtal)	0.9578	0.0191	2.00	—	—
Wasser nach	1.0740	0.0204	1.90	0.0215	2.00
Sipöcz = 2.05 %	1.0023	0.0020 ²	0.20	0.0032	0.32
		0.0173 ³	1.72	0.0155	1.54
			1.92		1.86
	b) im elektrischen Widerstandsofen bei 1100°:				
	1.1273	0.0248	2.20	0.0233	2.08
	0.7951	0.0167	2.10	—	—
Turmalin (Brasilien).	Mit Gasgebläse erhitzt:				
Wasser nach	0.9783	0.0365	3.73	0.0319	3.26
Sipöcz = 3.28 %	1.0139	0.0363	3.58	0.0333	3.29

Hier scheint das in dem Turmalin enthaltene Fluor (0.56 %) das Resultat etwas zu erhöhen.

¹ Die Versuche mit dem Platin-Iridiumrohr wurden von Frl. E. HOFFMANN ausgeführt, wofür ich derselben auch an dieser Stelle danke.

² Mit den Reihenbrenner allein erhitzt.

³ Durch nachfolgendes Erhitzen mit dem Gebläse erhalten.

Tabelle 2.

Substanz	Gewicht der Erhaltenes Kohlendioxyd			Glühverlust	
	Substanz in g	in g	in %	in g	in %
Kalzit	a) beim Erhitzen mit Gasgebläse:				
Theorie:	1. ohne Quarzzusatz:				
43.98 %	0.6144	0.2441	32.73	0.2648	43.09
CO ₂	0.4121	0.1780	41.98	0.1785	43.31
	0.4918	0.2116	43.02	0.2131	43.33
	2. mit Zusatz von Quarzpulver:				
	0.2004	0.0883	44.08		
	0.4080	0.1802	44.17		
	b) beim Erhitzen im elektrischen Ofen bei 1100° ohne Quarzzusatz:				
	0.3631	0.1603	44.15		
	1.0004	0.4399	43.99		
Dolomit	a) beim Erhitzen mit Gasgebläse:				
CO ₂ -Gehalt	1. ohne Quarzzusatz:				
auf nassem Wege	0.5873	0.2664	45.35		
ermittelt:	0.4103	0.1843	44.91		
46.42 %	0.5020	0.2287	45.53		
	2. mit Quarzzusatz:				
	0.3224	0.1510	46.84		
	0.3554	0.1652	46.48		

Tabelle 3.

Gewicht der Substanz in g	Erhaltenes Wasser in g	Wasser in %	Erhalt. Kohlendioxyd in g	Kohlendioxyd in %	Glühverlust
Substanz: Serpentin Wasser nach Sipöcz = 12.10 %					
Mit dem Gasgebläse erhitzt:					
0.6081	0.0755	12.42	—	—	0.0911 = 14.98
0.6356	0.0797	12.54	0.0196	3.08	0.0935 = 14.70
1.0112	0.1252	12.38	0.0312	3.09	0.1571 = 14.95
Gestein 1. Wasser nach Sipöcz = 7.47 %.					
Mit dem Gasgebläse erhitzt:					
0.6038	0.0455	7.54	0.0166	2.75	0.0627 = 10.38
0.7431	0.0567	7.63	0.0238	3.20	0.0760 = 10.24
Gestein 2. Glimmerschiefer mit viel Muscovit und etwas Pyrit. Wasser nach Sipöcz = 2.52 %. CO ₂ auf nassem Wege ermittelt = 1.01 %					
Mit dem Gasgebläse erhitzt:					
1.0019	0.0254	2.54	0.0101	1.01	0.0292 = 2.92
1.0021	0.0280	2.80	0.0087	0.87	0.0306 = 3.06
1.0727	0.0285	2.66	0.0089	0.83	0.0314 = 2.93

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Gewicht der Erhaltenes Wasser Erhalt. Kohlendioxyd
 Substanz in g in g in % in g in % Glühverlust
 Gestein 3 enthält viel Biotit und Epidot, etwas Kalzit. Wasser nach Sipöcz
 = 2.22 %, CO₂ = 2.88 %.

Mit dem Gasgebläse erhitzt:

1.0703	0.0214	2.00	0.0319	2.98	0.0441 = 4.39
1.0037	0.0198	1.97	0.0299	2.98	0.0478 = 4.47

Gestein 4 enthält viel Epidot und Glimmer. Wasser nach Sipöcz = 1.45 %;
 CO₂ = 0.15 %.

a) beim Erhitzen mit Gasgebläse:

1. ohne Quarzzusatz:

1.0916	0.0110	1.01	0.0016	0.15	0.0074 = 0.68
1.0201	0.0102	1.00	0.0016	0.16	0.0073 = 0.72
1.1305	0.0123	1.09	0.0007	0.06	0.0117 = 1.04
1.1203	0.0073 } ¹	0.65 }	0.0018	0.15	0.0076 = 0.68
	0.0019 } ²	0.17 }			
	0.0092	0.82			
1.2165	0.0125	1.03	0.0011	0.07	0.0106 = 0.87

2. mit Quarzzusatz:

0.5984	0.0067	1.12	0.0025	0.42
0.7454	0.0077	1.04	0.0023	0.32

b) beim Erhitzen im elektrischen Ofen bei 1200°:

1.1468	0.0159	1.39	0.0012	0.10	0.0114 = 0.99
1.1076	0.0157	1.42	0.0007	0.07	0.0105 = 0.95

¹ u. ² Siehe Anmerkungen S. 374.

Heidelberg, Laboratorium von Prof. Dr. M. Dittrich.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. August 1912.

Verhalten des Wassers als Flüssigkeit und in fünf festen Formen unter Druck.

Von

P. W. BRIDGMAN.¹

Mit 28 Figuren im Text.

Einleitung.

Diese Arbeit ist zum großen Teil ein Auszug aus Proc. Amer. Acad. **47** (1912), 441—558. Die Kosten für einen Teil der Experimentaluntersuchung und der Veröffentlichung sind bestritten worden durch den Rumford Fund von dem American Academy of Arts and Sciences.

Der Gegenstand dieser Arbeit ist eine Untersuchung des Verhaltens von Wasser sowie der verschiedenen Formen des Eises in einem umfangreichen Temperatur- und Druckgebiet. In experimenteller Beziehung liegt das wesentliche Kennzeichen der mitgeteilten Daten in dem sehr umfangreichen Druckbereich, der viel größer ist als bei früheren Untersuchungen. Der Bereich der Drucke ging bis 20500 kg/qcm, während die höchsten Drucke, unter denen flüssiges oder festes Wasser bisher untersucht worden waren, nur 3500 kg/qcm betrugen (TAMMANN).

Man hofft, daß die mitgeteilten Daten für den großen Druckbereich die Mittel zu einem neuen Angriff der Frage nach den Theorien der flüssigen und festen Zustände an die Hand geben. Diese beiden Probleme sind bisher kaum berührt worden. Alle bekannten Theorien der Flüssigkeiten sind nicht imstande, die bekannten Tatsachen zu erklären; und für eine Theorie des Gleichgewichtes flüssig-fest sind selbst die Grundtatsachen unbekannt. Es scheint überdies, daß diese beiden Punkte am besten nebeneinander ihre Entwicklung finden, da sie voneinander abhängig sind. So kann jede normale Flüssigkeit durch Anwendung von hohem Druck zur Kristallisation gebracht werden. Die inneren Kräfte, die die Kristallisation bewirken, müssen in gewissem Umfange

¹ Ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL, Berlin.

kontinuierlich in der Flüssigkeit vorhanden sein und ihr Verhalten mehr und mehr ändern, wenn man sich dem Kristallisationspunkt nähert. Aber keine bisher vorhandene Theorie der Flüssigkeiten zieht diese asymmetrische Kräfte in der Flüssigkeit, die schließlich die Kristallisation bedingen, in Betracht, sondern jede nimmt statt dessen an, daß die Kräfte zwischen den Molekeln nach allen Richtungen gleich sind. —

Diese Arbeit ist in zwei Teile geteilt, von denen sich der erste mit der Flüssigkeit und der zweite mit den festen Formen beschäftigt. Für das flüssige Wasser wurde die Kompressibilität über das ganze Stabilitätsgebiet der Flüssigkeit zwischen -22° und $+80^{\circ}$ und bis zu 12000 kg/qcm aufwärts bestimmt. Die hier mitgeteilten Messungen an der Flüssigkeit oberhalb 20° sind neu. Eine eingehendere Beschreibung derselben Versuche wird in Kürze im Proc. Amer. Acad. gegeben werden.

Die Daten für den flüssigen Zustand enthalten viele interessante Zahlen. Es ist wohl bekannt, daß sich unter gewöhnlichen Bedingungen Wasser in vielen Beziehungen anormal verhält. Der Einfluß hoher Drucke geht dahin, diese Anomalie zum Verschwinden zu bringen. Die Art, wie die Anomalien mit zunehmendem Drucke verschwinden, ist von Interesse. Bei höheren Drucken, zwischen 5000—8000 tritt eine neue Anomalie in der Nähe von 20° auf diese aber wird wiederum bei höheren Temperaturen und Drucken; zum Verschwinden gebracht. Über das Verschwinden dieser Abnormität ist der Druck weit genug gesteigert worden, um in einem oder mehreren besonderen Fällen eine Anschauung davon zu geben, wie das Verhalten einer normalen Flüssigkeit unter sehr hohem Druck sein muß.

Für die festen Formen des Wassers umfassen die Daten ein Gebiet von -80° bis $+78^{\circ}$ und bis 20500 kg/qcm. Zwei neue Formen von Eis, die bisher nicht bekannt waren, sind aufgefunden worden. Eine von diesen kann unter geeigneten Drucken bei Temperaturen oberhalb 0° bestehen. Die experimentelle Untersuchung der allotropen Formen des Eises bedingte die Aufnahme ihrer Stabilitätsgebiete durch Festlegung der Umwandlungskurven zwischen einer festen und einer flüssigen Form oder zwischen zwei festen Formen, sowie die Messung der Volumenänderungen auf diesen Umwandlungslinien. Fünf von den sechs möglichen stabilen Tripelpunkten sind gefunden worden, und zehn von den elf möglichen stabilen Umwandlungslinien wurden verfolgt. Der sechste Tripel-

punkt und die elfte Gleichgewichtslinie liegen bei so niedrigen Temperaturen und bei so hohen Drucken, daß die geringe Reaktionsgeschwindigkeit ihre Feststellung praktisch unmöglich macht.

Entsprechend dem anormalen Verhalten der Flüssigkeit bei niedrigen Drucken — und wahrscheinlich sogar dadurch bedingt — zeigt auch der feste Stoff bei niederen Drucken Anomalien, indem er in nicht weniger als fünf allotropen Formen auftritt. Neben diesen fünf Eisformen mit bekannten Stabilitätsgebieten sind vielleicht noch zwei andere vorhanden, die überhaupt kein Stabilitätsgebiet besitzen. Alle diese Formen, mit Ausnahme des gewöhnlichen Eises, sind dichter als Wasser. Bei höheren Drucken, wo die Flüssigkeit wieder ihren normalen Charakter erhält, verschwindet die Neigung zur Bildung neuer fester Formen offenbar wieder; die bei hohen Drucken stabile Form des Eises besitzt Anzeichen dafür, daß sie die letzte Form ist, die der völlig normalen Flüssigkeit entspricht. Hier wiederum ist die letzte Form des Eises über ein so weites Gebiet untersucht worden, daß dadurch eine Vorstellung gewonnen wird über die Wirkungen hoher Drucke auf das Gleichgewicht zwischen irgendeiner normalen Flüssigkeit und dem entsprechenden festen Stoff.

Die benutzten Verfahren ließen auch andere Punkte von Interesse erkennen, wie die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit Temperatur und Druck, die Möglichkeit der Unterkühlung und der Überhitzung, sowie die Kompressibilität und Ausdehnungen festen Formen unter Druck.

Die Angaben über diese verschiedenen Kurven sind so zahlreich und verwirrend in ihrer Mannigfaltigkeit, daß sich große Schwierigkeiten für die Reihenfolge der Darstellung ergaben. Diese Schwierigkeit wird noch dadurch vermehrt, daß eine derartige Untersuchung von Anfang an nicht geplant war, sondern daß sie allmählich erst gewachsen ist. Zuerst bestand nur die Absicht, die isotherme Kompressibilität von Wasser bei 0° und bei Zimmertemperatur zu untersuchen. Die Existenz einer neuen Eisform oberhalb 0° wurde damals nicht vermutet. Als diese bei den Kompressibilitätsmessungen aber aufgefunden worden war, dehnte man den Plan der Untersuchung aus, so daß auch die Untersuchung dieser neuen Eisform in demselben Temperaturgebiet wie die Kompressibilitätsbestimmungen vorgenommen werden sollten. Dann vervollständigte man die Messungen der Kompressibilität und nahm die Untersuchung der neuen Eisform auf. Dies führte zu all den unerwarteten Kom-

pplikationen der Gleichgewichtsverhältnisse zwischen den fünf verschiedenen Formen des Eises. Der Vollständigkeit wegen erwies es sich dann als wünschenswert, die Kompressibilität des Wassers in seinem Existenzgebiet als Flüssigkeit unterhalb 0° zu messen. Während dieser Arbeit mit den verschiedenen Modifikationen des Eises wuchs die experimentelle Vertrautheit mit den Möglichkeiten, die der Hochdruckapparat gewährte, so daß es gelang, die Untersuchung an dem zuerst gefundenen Eise über einen fast zweimal so großen Druckbereich auszudehnen als bei den Kompressibilitätsmessungen erreicht war, d. h. bis auf 20500 kg. Nach Fertigstellung der Untersuchungen über die festen Formen wurde wieder mit der Kompressibilität der Flüssigkeit begonnen. Diese wurde nun gemessen aufwärts bis zu 80° und 12000 kg. Das Temperaturgebiet dieser Messungen an der Flüssigkeit ist ebenso groß, wie für die festen Formen, aber das Druckgebiet ist viel kleiner. Um auch diese Kompressibilitätsmessungen über dasselbe Gebiet wie die Umwandlungsbestimmungen auszuführen, würde ein viel komplizierterer Apparat und entsprechende Verfahren erforderlich gewesen sein, als in der Tat benutzt wurden. Jedoch sind die Drucke sowohl für die Flüssigkeit, wie für die festen Formen hinreichend weit gesteigert worden, um Auskunft über die allgemeine Natur der Wirkungen der höchsten Drucke zu geben. Der hierfür erforderliche Druck ist höher bei den festen Stoffen als bei der Flüssigkeit, so daß der Mangel vollständiger Parallelität zwischen den Resultaten für die Flüssigkeit und die festen Stoffe zum Teil gerechtfertigt erscheint.

Die schließlich gewählte Reihenfolge der Darstellung teilt den Gegenstand in zwei Teile. Der erste Teil umfaßt die Kompressibilität der Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen. Der zweite bei weitem umfangreichere Teil enthält die Daten für die verschiedenen Modifikationen des festen Stoffes, einschließlich der Messungen über die Umwandlungen fest-fest wie über den Übergang fest-flüssig. Die Reihenfolge der Darstellung im zweiten Teil entspricht der natürlichen Ordnung, indem sie systematisch von niederen zu höheren Drucken fortschreitet.

Diese systematische Ordnung war nicht, wie bereits angegeben, die wirkliche Reihenfolge der Versuche. Die Existenz einer anderen, bei hohen Drucken und oberhalb 0° stabilen Eisform wurde zuerst aufgefunden durch die anormalen Ergebnisse der Kompressibilitätsbestimmungen. Die Existenz dieser Form wurde dann sichergestellt durch die Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit sehr verdünnter

Lösungen, da eine Änderung des Leitvermögens eintrat, wenn die Umwandlung stattfindet. Wegen dieses Punktes sei auf das Original verwiesen. Bis dahin war nicht die jetzt benutzte Methode angewandt worden, wodurch der Gleichgewichtsdruck und die Änderung des Volumens gleichzeitig gemessen werden. Aber auch mit dieser neuen Methode wurde die Kurve von hohen Temperaturen und Drucken nach niederen Temperaturen und Drucken verfolgt. Das Temperatur-Druckgebiet, in dem TAMMANN arbeitete (bis zu 3500 kg), erreichte man demnach mit dem ausgesprochenen Vorurteil, daß TAMMANN'S Untersuchung unrichtig wäre, weil keine mögliche Verbindung zwischen den TAMMANN'Schen Kurven und unseren Kurven bei höheren Drucken zu bestehen schien. Dieses Vorurteil erhöht demnach noch den Wert der tatsächlichen Bestätigung von TAMMANN'S Untersuchung, die wir bei niederem Drucke fanden. Die erwartete Abweichung trat nicht auf infolge der bemerkenswerten Wandlungsfähigkeit von Eis, indem es in verschiedenen Formen auftritt.

Bei den Gleichgewichten der verschiedenen festen Formen wird mancher es klarer finden, zuerst die kurze Geschichte der Versuche zu lesen und dann die Beschreibung der allgemeinen Art der Versuchsmethoden, sowie die Beschreibung der Art des Auftretens der neuen Eisformen, die zuerst unter den Überschriften „Umwandlung VI—L“ und dann unter „Umwandlung V—L“ beschrieben sind.

Die Kompressibilität von Wasser.

Eine vollständige thermodynamische Kenntnis irgendeiner Substanz über irgend ein Temperatur- und Druckgebiet wird vermittelt durch die Kenntnis der charakteristischen Gleichung der Substanz in dem betreffenden Gebiet (d. h. durch die Beziehung zwischen Volumen, Temperatur und Druck), sowie der spezifischen Wärme auf einer Kurve der Druck-Temperaturebene, die nicht eine Isotherme ist. Für Wasser ist die spezifische Wärme in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur bekannt bei Atmosphärendruck, d. h. entlang einer nicht isothermen Linie, so daß theoretisch für die vollständige thermodynamische Kenntnis des Wassers nur die Kenntnis der charakteristischen Gleichung erforderlich ist. Diese wird offenbar vermittelt durch die Änderung des Volumens mit dem Druck auf verschiedenen Isothermen, sowie durch die Änderung des Volumens entlang einer nicht isothermen Linie. Praktisch bedeutet dies, daß die charakteristische Gleichung gefunden werden kann, indem man

die isothermen Kompressibilitäten bei verschiedenen Temperaturen aufsucht, und sie mit der bekannten Ausdehnung bei atmosphärischen Druck vereinigt.

Es folgt jedoch nicht, daß alle thermodynamischen Daten durch die Kenntnis dieser Größen mit gleicher Genauigkeit gegeben sind. So kann die spezifische Wärme, die eine zweite Derivierte der p - v - t -Beziehung bedingt, offenbar viel weniger genau gefunden werden, als z. B. die Kompressibilität. Wenn demnach auch durch die Daten dieser Arbeit einiger Anhalt für alle thermodynamischen Größen gegeben ist, so werden doch einige von ihnen genauer gefunden als die anderen.

Zur Bestimmung der Kompressibilität und der thermischen Ausdehnung sind zwei wesentlich verschiedene Verfahren verwendet worden. Das erste von diesen fand nur bei 0 und 22° im Stabilitätsgebiet der Flüssigkeit Anwendung. In Kürze besteht es darin, daß man das zu untersuchende Wasser in eine Stahlflasche einschließt, die am oberen Ende durch einen feinen Kanal mit einem Quecksilberbehälter in Verbindung steht. Flasche und Behälter sind vollständig in eine Flüssigkeit eingetaucht, die unter Druck gesetzt werden kann. Das Wasser zieht sich unter dem Druck zusammen, das Quecksilber aus dem Behälter tritt an seiner Stelle ein, fällt auf den Boden der Flasche und wird gewogen, nachdem der Druck aufgehoben ist. Das zweite Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß man das Wasser in einem Stahlzylinder einschließt, in dem der Druck durch Verschieben eines Kolbens hervorgerufen wird. Die Messung des Vorrückens des Kolbens gibt die Änderung des Volumens als Funktion des erzielten Druckes. Der Erfolg des Verfahrens hängt offenbar davon ab, daß der Kolben keinerlei Leck hat. Die benutzte Packung war derartig, daß durchaus kein Leck auftrat, selbst wenn der Druck bisweilen tagelang ausgeübt wurde. Geringe Abänderungen des Verfahrens ermöglichen die Messung der thermischen Ausdehnung, durch Bestimmung der Druckänderung, die hervorgerufen wird durch eine bekannte Temperaturänderung bei konstantem Volumen. Offenbar ist eine Anzahl von Korrekturen an den nach diesem Verfahren erhaltenen Messungen erforderlich, wegen welcher auf die ausführliche Besprechung in der Originalarbeit verwiesen sei.

Nach diesem zweiten Verfahren sind die Messungen zu zwei verschiedenen Zeiten ausgeführt worden. Die charakteristische Fläche unterhalb 0° wurde aufgenommen durch Messung der thermischen

Dilatation bei Erniedrigung der Temperatur von 0° auf die fragliche Temperatur bei konstanten Volumen. Die Messungen oberhalb 20° , nämlich von $20-80^{\circ}$, wurden sowohl durch Bestimmung der Verschiebung des Kolbens als Funktion des Druckes bei konstanter Temperatur sowie durch Bestimmung der Druckänderung mit der Temperatur bei konstanten Volumen ausgeführt.

Die Ergebnisse aller drei Messungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Diese gibt das Volumen in regelmäßigen Druck- und Temperaturintervallen. Es existieren nur einige wenige frühere Beobachtungen bis zu ungefähr ähnlich hohen Drucken, mit denen diese Daten verglichen werden können. Die Untersuchungen von AMAGAT, sowie von PARSONS und COOK, von denen jene bis zu 3000 kg, diese bis 4000 kg gehen, sind scheinbar die einzigen für diesen Zweck verfügbaren. Die vorliegenden Daten fallen zwischen diese beiden und sind einige Zehntel Prozent niedriger als die von AMAGAT und höher als die von PARSONS und COOK.

Bei der Besprechung dieser Daten für Wasser wird es gut sein, zuerst die Zahlen für niedere Temperaturen und Drucke zu betrachten, da unsere älteren Kenntnisse über das Wasser in diesem Gebiet vollständiger sind. Das Wasser ist bekanntlich in dieser Gegend in vielen Beziehungen nicht normal. Ein Überblick über die bekannten Erscheinungen dieser Anomalien wird hier nicht überflüssig sein.

Alle gewöhnlichen Flüssigkeiten zeigen mit steigendem Druck abnehmende Kompressibilität, wobei diese Größe schneller abnimmt als das Volumen, und sie zeigen mit steigender Temperatur auch eine zunehmende Kompressibilität. Der mathematische Ausdruck dieser Feststellung ist, daß die thermische Ausdehnung mit steigendem Drucke abnimmt. Dies normale Verhalten ist genau das, was wir erwarten würden, wenn wir die Flüssigkeiten betrachten als zusammengesetzt aus Teilchen von mehr oder weniger unveränderlichem Volumen, die getrennt sind durch Zwischenräume, deren Größe durch Druck und Temperatur verändert werden kann. Für das qualitative Verständnis der Erscheinungen ist es durchaus nicht erforderlich zu untersuchen, ob diese Teilchen subatomisch oder atomisch sind; d. h. ob der größere Teil der Kompressionen bedingt wird durch die Änderung des Volumens der Räume zwischen den Atomen, oder durch Änderungen im Volumen der Atome selbst.

Für Wasser sind die Wirkungen nicht normal. Die Kompres-

Tabelle 1.

Druck kg/qcm	Volumen von									
	-20°	-15°	-10°	-5°	0°	5°	10°	15°	20°	25°
0			1.0017	1.0006	1.0000	0.9999	1.0001	1.0007	1.0016	1.0028
500			0.9795	0.9778	0.9771	0.9778	0.9786	0.9796	0.9808	0.9821
1000			0.9598	0.9584	0.9578	0.9589	0.9602	0.9616	0.9630	0.9646
1500		0.9404	0.9416	0.9407	0.9410	0.9424	0.9439	0.9454	0.9471	0.9488
2000	0.9228	0.9235	0.9243	0.9252	0.9260	0.9276	0.9293	0.9310	0.9327	0.9345
2500	0.9085	0.9094	0.9104	0.9117	0.9133	0.9150	0.9167	0.9185	0.9203	0.9221
3000	0.8963	0.8972	0.8984	0.8997	0.9015	0.9032	0.9050	0.9068	0.9087	0.9106
3500		0.8864	0.8876	0.8888	0.8907	0.8924	0.8943	0.8961	0.8979	0.8998
4000		0.8766	0.8774	0.8786	0.8807	0.8825	0.8843	0.8861	0.8880	0.8889
4500			0.8684	0.8695	0.8717	0.8734	0.8751	0.8770	0.8788	0.8807
5000			0.8599	0.8610	0.8632	0.8649	0.8666	0.8684	0.8702	0.8721
5500				0.8537	0.8554	0.8569	0.8585	0.8603	0.8621	0.8640
6000				0.8464	0.8480	0.8494	0.8509	0.8527	0.8545	0.8564
6500						0.8423	0.8438	0.8454	0.8473	0.8492
7000							0.8370	0.8386	0.8404	0.8424
7500							0.8305	0.8321	0.8338	0.8360
8000								0.8259	0.8275	0.8298
8500								0.8200	0.8216	0.8240
9000									0.8160	0.8185
9500										0.8133
10000										0.8083
10500										
11000										
11500										
12000										
12500										

sibilität nimmt ab mit steigendem Druck, wie auch sonst; aber mit zunehmender Temperatur wird die Kompressibilität zuerst geringer, geht durch ein Minimum und wächst dann wieder. Dies Minimum liegt bei etwa 50°. Die Lage des Minimums ist fast unabhängig vom Druck, aber das Minimum selbst wird immer weniger ausgesprochen mit steigendem Druck und bei 3000 kg ist es völlig verschwunden. Entsprechend diesem anomalen Verhalten zeigt die Ausdehnung auch anomales Verhalten mit steigendem Druck, indem sie bei Temperaturen unter 50° mit steigendem Druck größer wird, Von AMAGAT ist es jedoch als möglich erkannt worden, daß bei Temperaturen unter 50° die Ausdehnung mit steigendem Druck abnimmt, wenn die Drucke hinreichend hoch sind. In unmittelbarer Nachbarschaft von 0° und bei atmosphärischem Druck sind be-

Tabelle 1.

Wasser ccm/g										
30°	35°	40°	45°	50°	55°	60°	65°	70°	75°	80°
1.0041	1.0057	1.0076	1.0096	1.0118	1.0143	1.0168	1.0195	1.0224	1.0255	1.0287
0.9837	0.9854	0.9873	0.9894	0.9916	0.9940	0.9965	0.9992	1.0020	1.0049	1.0078
0.9663	0.9681	0.9700	0.9721	0.9743	0.9766	0.9791	0.9816	0.9842	0.9869	0.9896
0.9506	0.9525	0.9544	0.9564	0.9586	0.9599	0.9632	0.9657	0.9682	0.9707	0.9732
0.9364	0.9383	0.9403	0.9423	0.9445	0.9467	0.9489	0.9513	0.9537	0.9561	0.9585
0.9220	0.9259	0.9279	0.9299	0.9320	0.9341	0.9363	0.9386	0.9409	0.9433	0.9457
0.9105	0.9144	0.9164	0.9184	0.9205	0.9226	0.9247	0.9269	0.9292	0.9314	0.9337
0.8997	0.9036	0.9056	0.9076	0.9096	0.9117	0.9138	0.9160	0.9182	0.9204	0.9226
0.8897	0.8936	0.8956	0.8976	0.8996	0.9016	0.9037	0.9058	0.9080	0.9101	0.9123
0.8805	0.8844	0.8864	0.8884	0.8904	0.8924	0.8945	0.8965	0.8966	0.9008	0.9028
0.8719	0.8758	0.8778	0.8798	0.8818	0.8838	0.8858	0.8879	0.8899	0.8920	0.8940
0.8639	0.8678	0.8698	0.8718	0.8737	0.8757	0.8777	0.8798	0.8818	0.8838	0.8858
0.8564	0.8603	0.8623	0.8643	0.8662	0.8682	0.8702	0.8722	0.8742	0.8762	0.8781
0.8493	0.8532	0.8552	0.8572	0.8591	0.8611	0.8631	0.8650	0.8670	0.8689	0.8709
0.8425	0.8465	0.8485	0.8505	0.8524	0.8544	0.8564	0.8583	0.8602	0.8621	0.8640
0.8361	0.8401	0.8421	0.8441	0.8460	0.8480	0.8499	0.8519	0.8538	0.8557	0.8575
0.8300	0.8340	0.8360	0.8380	0.8399	0.8419	0.8438	0.8457	0.8477	0.8495	0.8513
0.8262	0.8283	0.8303	0.8323	0.8342	0.8361	0.8381	0.8400	0.8419	0.8437	0.8455
0.8208	0.8229	0.8249	0.8269	0.8288	0.8308	0.8327	0.8346	0.8364	0.8383	0.8401
0.8156	0.8178	0.8198	0.8218	0.8237	0.8256	0.8275	0.8294	0.8313	0.8331	0.8349
0.8107	0.8129	0.8149	0.8169	0.8188	0.8207	0.8226	0.8245	0.8264	0.8282	0.8300
0.8060	0.8082	0.8102	0.8122	0.8141	0.8160	0.8179	0.8198	0.8216	0.8235	0.8252
	0.8036	0.8056	0.8076	0.8095	0.8114	0.8133	0.8152	0.8170	0.8188	0.8206
	0.7991	0.8011	0.8031	0.8050	0.8069	0.8088	0.8107	0.8125	0.8143	0.8160
		0.7966	0.7986	0.8005	0.8024	0.8043	0.8062	0.8080	0.8098	0.8115
		0.7922	0.7942	0.7961	0.7980	0.7999	0.8017	0.8036	0.8054	0.8071

sondere Anomalien vorhanden, die mit dem Dichtemaximum in Verbindung stehen. Insbesondere wird die Temperatur der maximalen Dichte, die bei atmosphärischem Druck in der Nähe von 4° liegt, bei steigendem Druck erniedrigt. Diese Herabsetzung des Dichtemaximums durch Druck erfolgt fast linear und so erheblich, daß bei 300 kg das Dichtemaximum unter die Erstarrungstemperatur bei diesem Druck gefallen ist. So weit sind die Tatsachen von AMAGAT festgestellt worden, der bis 3000 kg experimentierte. Die Ergebnisse können kurz dahin zusammengefaßt werden, daß Wasser, welches bei niederen Temperaturen und Drucken anormal ist, bei höheren Temperaturen und Drucken Neigung zeigt, normal zu werden.

Die Daten für das Volumen des Wassers unter 0° zeigen ent-

scheidender als die oberhalb 0° die anfängliche Abnormität, welcher normales Verhalten bei hohen Drucken folgt. Die Besprechung dieser Daten unterhalb 0° soll zuerst erfolgen. In diesem Gebiet scheinen früher keine Messungen ausgeführt worden zu sein, wenngleich die wichtigsten Effekte im Bereich der früher zugänglichen Drucke liegen. Bei atmosphärischem Druck wird die Untersuchung des

Wassers bei niedrigen Temperaturen durch das Erstarren vereitelt. Es wird sich jedoch verlohnen, sich vorzustellen, welches die Be-

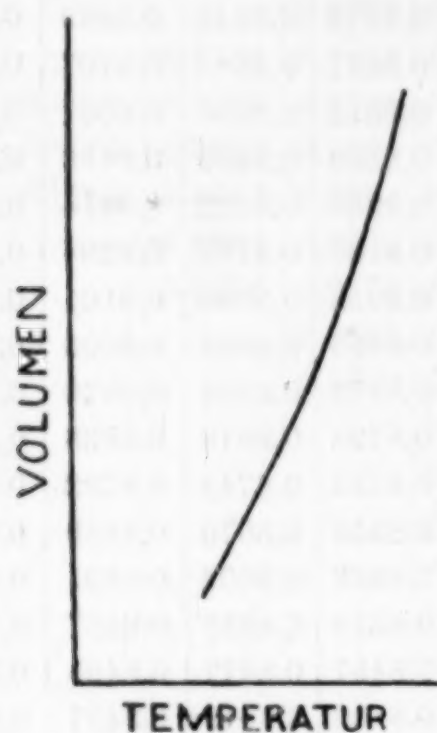


Fig. 1.

Beziehung zwischen Volumen u. Temperatur bei einer normalen Flüssigkeit.

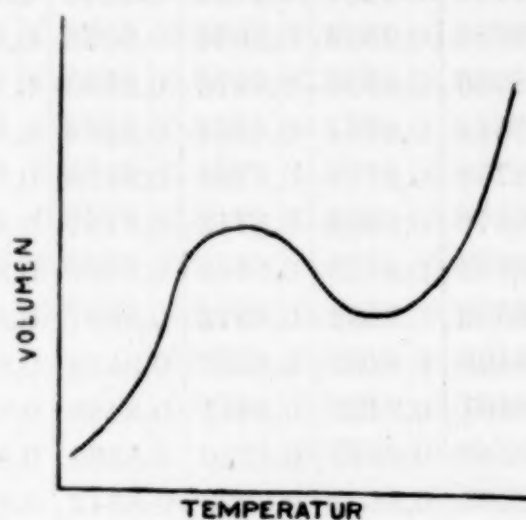


Fig. 2.

Hypothetische Beziehung zwischen Volumen und Temperatur für flüssiges Wasser, wenn es unbegrenzt unterkühlt werden könnte, ohne zu erstarren.

ziehung zwischen Temperatur und Volumen auf Grund der jetzt geltenden Theorie der Polymerisation sein würde, wenn wir das Wasser unbegrenzt unterkühlen könnten. Bei hohen Temperaturen erwarten wir offenbar, daß das Wasser sich normal verhält, denn seine Molekeln sind alle einzelne Molekel derselben Art, und in ähnlicher Weise sollten wir bei sehr tiefen Temperaturen, wo alle Teilchen Doppelmolekel sind, wieder Erwarten, daß das Verhalten abermals normal wird. Die Kurve, die die Beziehung zwischen Volumen und Temperatur darstellt, zeigt für eine normale Flüssigkeit, die in Fig. 1 dargestellte Form; die Ausdehnung wird größer bei hohen Temperaturen. Diese Überlegungen führen uns demnach dazu, eine Kurve von der in Fig. 2 dargestellten Form für Wasser vorauszusehen. Experimentell fand man, daß es möglich ist, diese Kurven nur bis -10° zu verfolgen, nicht weit genug, um den ersten Wendepunkt zu erreichen. Die Wirkung zunehmenden Druckes

muß darin bestehen, daß kontinuierlich die Kurve der Form von Fig. 2 in die von Fig. 1 übergeht.

Die Daten zeigen sehr schlagend den Weg, auf dem die Anomalie verschwindet. Fig. 3 stellt dies dar. In dieser Figur ist die Beziehung zwischen Volumen und Temperatur für verschiedene konstante Drücke direkt nach den Daten der Tabelle 1 dargestellt.

Die Kurven zeigen die Beziehung zwischen Volumen u. Temperatur von Wasser bei verschiedenen konstanten Drucken. Die Zahlen in der Zeichnung sind die konstanten Drücke jeder Kurve; die Zahlen rechts sind die Volumina der Flüssigkeit bei dem angegebenen Druck und 0° . Im richtigen Maßstabe würden die Kurven durch einen etwa zehnmal so großen Raum getrennt sein als gezeichnet ist.

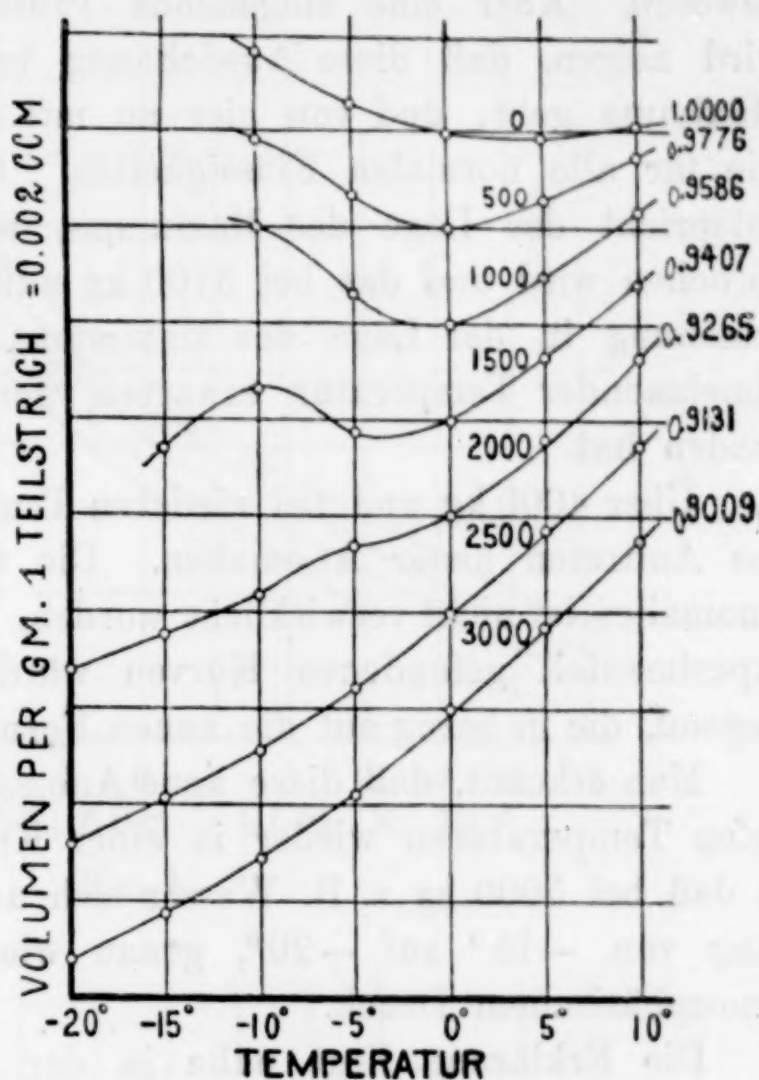


Fig. 3.

Jede einzelne Kurve ist im Maßstab gezeichnet, aber die Kurven für verschiedene Drücke sind zusammengedrückt, so daß sie in einer Zeichnung dargestellt werden konnten.

Der wirkliche Zwischenraum zwischen den Kurven ist etwa 10 mal so groß als gezeichnet ist. Der Druck und der Wert des Volumens bei 0° sind bei jeder Kurve angegeben. Die Art des Überganges vom abnormen zum normalen Verhalten zeigt sich deutlich und bedarf weiter keiner Besprechung. Bei 1500 kg haben wir tatsächlich eine Kurve mit einem Minimum und einem Maximum realisiert, wie die vermutete Kurve bei atmosphärischem Druck. Die Kurven zeigen in Verbindung mit den früheren Versuchen deutlich, daß die Herabsetzung des Punktes der maximalen Dichte mit dem

Druck linear nicht weit über 300 kg, der Grenze der früheren Versuche, fortschreiten kann, sondern daß die Temperatur des Maximums fast unabhängig vom Druck wird, bis es schließlich bei hohen Drucken gänzlich verschwindet.

Die Fig. 3 zeigt die Ergebnisse nur bis 3000 kg. Bis zu diesem Punkt ist die Ausdehnung bei 0° mit steigendem Drucke zunehmend gewesen. Aber eine eingehende Prüfung der Daten der Tabelle wird zeigen, daß diese Ausdehnung bei etwa 3200 kg durch ein Maximum geht, und von hier an mit steigendem Druck abnimmt, wie für alle normalen Flüssigkeiten. Die Lage dieses Maximums entspricht der Lage des Maximums, welches später bei 20° besprochen wird und das bei 3700 kg auftritt. Man würde eine Verschiebung in der Lage des Maximums gegen niedere Drucke mit abnehmender Temperatur erwarten, gerade wie man es hier gefunden hat.

Über 4000 kg und bei niederen Temperaturen zeigen die Daten das Auftreten neuer Anomalien. Die tatsächliche Existenz dieser Anomalien ist nicht verwirklicht worden, aber eine Extrapolation der experimentell gefundenen Kurven würde auf sie deuten in der Gegend, die in bezug auf die neuen Formen des Eises überkühlt ist.

Man erkennt, daß diese neue Anomalie bei hohen Drucken und tiefen Temperaturen wieder in einer Kreuzung der Linien besteht, so daß bei 5000 kg z. B. Wasser sich ausdehnen würde, bei Übergang von -15° auf -20° , genau wie bei Wasser von 0° und atmosphärischem Druck.

Die Erklärung liegt nahe in der Annahme, daß diese neue Anomalie zurückzuführen ist auf die neue Eisform, die demnächst zur Abscheidung gelangt und entweder V oder VI ist. In jedem Falle scheint es durchaus plausibel zu sein, daß jede der Formen III, V und VI eine feste Form des Wassers in verschiedenen Polymerisationszuständen ist, und daß diese Polymerisation sich durch anormales Verhalten der Flüssigkeit zu erkennen gibt. Es scheint sicherlich ein starkes Argument für diese Möglichkeit durch die vorliegenden Daten gegeben zu sein.

Eine genauere experimentelle Untersuchung würde sich verlohnen, erfordert aber neue Methoden und Apparate.

Es sollen nunmehr die Daten oberhalb 0° betrachtet werden. Fig. 4 zeigt das Volumen als Funktion des Druckes für Temperaturintervalle von je 20° . In dem Maßstabe der Zeichnung sind keine auffallenden Verhältnisse zu erkennen, mit Ausnahme des Zusammen-

laufens der Kurven von 0° und 20° beim Ursprung, was durch die negative Ausdehnung des Wassers bei 0° bedingt ist. Es sind jedoch

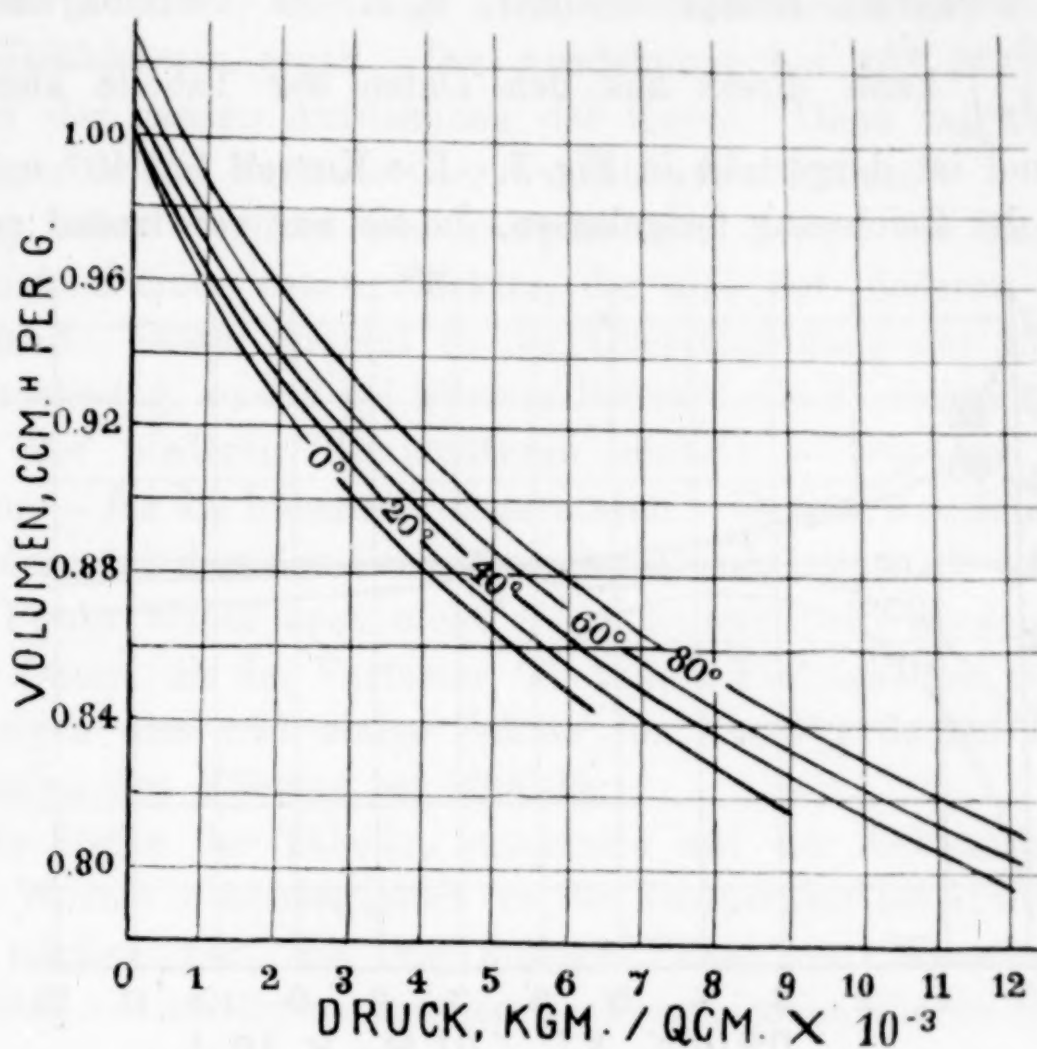


Fig. 4.

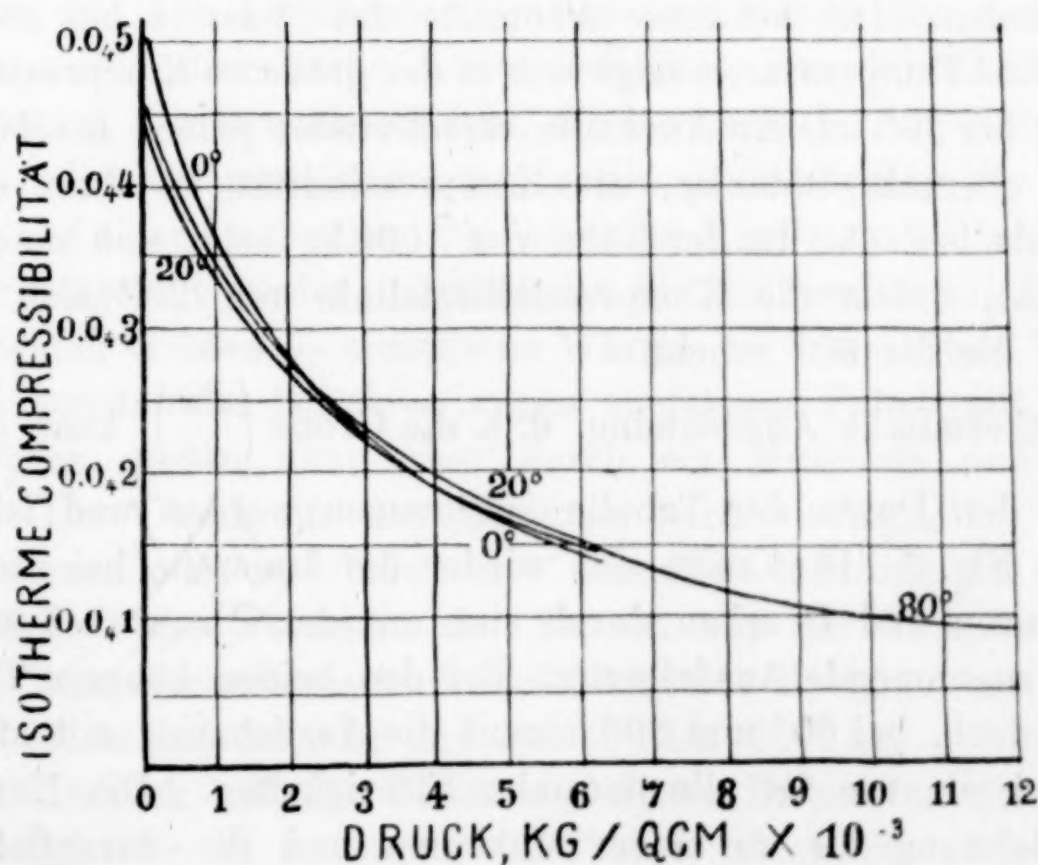


Fig. 5.

auch noch andere Anomalien vorhanden, wenngleich keine davon so erheblich ist wie die bekannte bei Atmosphärendruck.

Die isotherme Kompressibilität, d. h. die thermodynamische Größe $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t$ kann direkt aus den Daten der Tabelle abgeleitet werden und ist dargestellt in Fig. 5. Die Kurven für 40° und 60° sind aus der Zeichnung fortgelassen, da sie nur verwirrend gewirkt

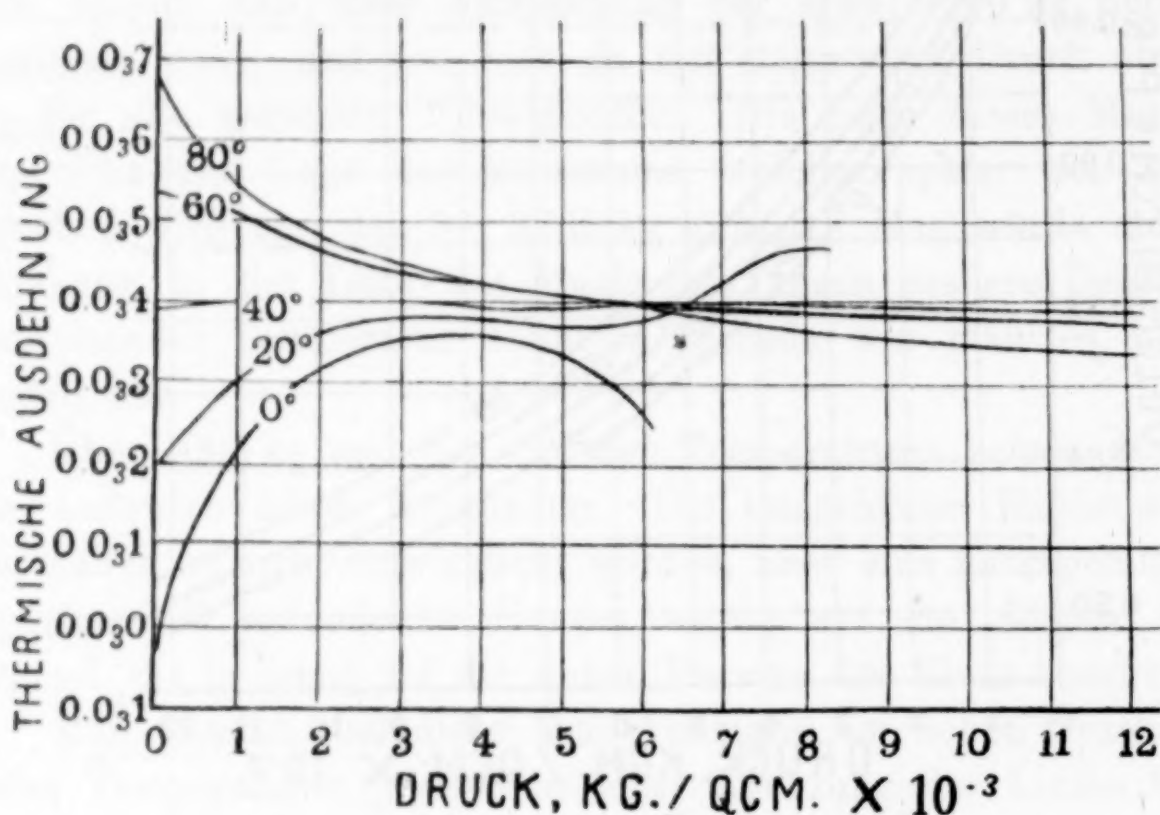


Fig. 6.

haben würden. Die bekannte Anomalie des Wassers bei niederen Drucken und Temperaturen zeigt sich in der größeren Kompressibilität bei 0° als bei 20° . Diese Anomalie verschwindet jedoch bei höheren Drucken oberhalb 3500 kg, die Kompressibilität ist dann größer bei 20° als bei 0° . In der Nähe von 7000 kg zeigt sich eine neue Abnormität, indem die Kompressibilitätslinie von 20° sich etwas höher als die für 80° erhebt.

Die thermische Ausdehnung, d. h. die Größe $\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p$ kann gleichfalls aus den Daten der Tabelle entnommen werden und ist dargestellt in Fig. 6. Hier zeigt sich wieder die Anomalie bei niederen Temperaturen und Drucken durch eine mit dem Druck bei 0° , 20° und 40° zunehmende Ausdehnung. Bei den beiden höheren Temperaturen jedoch, bei 60° und 80° nimmt die Ausdehnung mit steigendem Druck ab, wie für alle normalen Flüssigkeiten. Die Zunahme der Ausdehnung bis zu einem Maximum und die darauffolgende Abnahme bei 0° ist bemerkenswert. Die Ausdehnung bei 20°

steigt gleichfalls zu einem Maximum und beginnt dann wieder zu fallen; hierauf tritt aber alsbald wieder ein Steigen ein, wodurch eine neue Anomalie angezeigt wird, die sich bereits aus den Kompressibilitätskurven ergab. Die Ausdehnung bei 40° ist fast konstant in der ganzen Ausdehnung der Kurve. Diese zeigt aber geringe Spuren des Verlaufes der benachbarten Linien.

Bei hohen Drucken und Temperaturen deuten die Kurven auf die Existenz eines neuen Effektes, der sich bei niederen Drucken nicht fand. Dieser besteht in der Überschneidung der Linien für die Ausdehnung, so daß bei höheren Drucken die Ausdehnung größer ist für die niederen Temperaturen anstatt — wie bei niederen Drucken — für die höheren Temperaturen. Es sind Anzeichen dafür vorhanden, daß dies das Verhalten aller Flüssigkeiten ist, wenngleich dieser Punkt bisher noch nicht völlig sichergestellt werden konnte. Andere Daten, die der Verfasser für andere Flüssigkeiten gesammelt hat, zeigen dies und einige Zahlen von AMAGAT deuten auch auf den Beginn des Effektes bei 3000 kg.

Die Daten der Tabelle, zusammen mit der bekannten spezifischen Wärme in Abhängigkeit von der Temperatur bei Atmosphärendruck reichen hin, um die flüssige Phase von Wasser thermodynamisch vollständig zu definieren. Verschiedene thermodynamisch interessante Größen sind berechnet worden und werden in Diagrammen in einer späteren Arbeit mitgeteilt werden, worauf hier verwiesen sei. Die berechneten Größen sind: die beiden spezifischen Wärmen, die adiabatische Kompressibilität, der Wärmeeffekt der Kompression, der Druckkoeffizient, die mechanische Arbeit der Kompression, die Kompressionswärme, sowie die Änderung der inneren Energie auf einer Isotherme. Nur eins der Resultate der Berechnung soll hier mitgeteilt werden, nämlich das für die spezifischen Wärmen. Diese beiden Größen — spezifische Wärme bei konstantem Volumen und bei konstantem Druck — zeigen zuerst ein Fallen mit steigendem Druck, gehen dann aber durch ein Minimum und steigen wieder. Der Druck für das Minimum wird niedriger bei höheren Temperaturen und es findet eine schnelle Änderung in der Geschwindigkeit der Variation der Kurven mit der Temperatur bei höheren Temperaturen statt. Bei 80° liegt das Minimum bei 1000 kg, bei 60° ist es bei 5800 kg und bei 40° bei 6500 kg.

Im Hinblick auf die Bedeutung dieser Daten für die Theorie der Flüssigkeiten ist zu sagen: die Theorie selbst scheint jetzt noch nicht hinreichend weit fortgeschritten zu sein, daß diese Zahlen

irgendwelche Fragen entscheiden könnten. Fast alle bisher ausgeführten Untersuchungen über Flüssigkeiten haben zu Änderungen der VAN DER WAALSSchen Gleichung geführt, indem mehr oder weniger wahrscheinliche Annahmen gemacht wurden über die Art und Weise, in welcher die Kräfte zwischen den Molekeln, die Abstände der Molekeln oder ihre Energie sich mit der Temperatur und dem Drucke ändern, und das hauptsächlichste Bestreben bei all diesen Studien scheint die Aufstellung einer Gleichung mit möglichst wenig Konstanten gewesen zu sein, die das Verhalten möglichst vieler Flüssigkeiten bei Änderungen von Temperatur und Druck zur Darstellung bringen könnte.

Die Bedeutung dieser am Wasser ermittelten Daten für die in dieser Weise entwickelte Theorie der Flüssigkeiten zeigt sich am besten, indem man prüft, wie gut die bereits vorgeschlagenen Gleichungen durch Extrapolation in dem weiteren Druckbereich anwendbar sind. Für diesen Zweck können wir die von TUMLIRZ¹ aufgestellte Gleichung wählen, die vielleicht die beste ist. TUMLIRZ hat seine Formel auf die Daten aller von AMAGAT in einem Druckbereich von 3000 kg und bei einer Temperatur von 40—50° untersuchten Flüssigkeiten angewandt und dabei bemerkenswerte Übereinstimmung gefunden. TUMLIRZ' Gleichung hat die Form

$$(p + P)(v - a) = RT,$$

worin a und R Konstanten für eine gegebene Substanz und P nur eine Funktion der Temperatur ist, die durch den Versuch bestimmt wird. Die Bedeutung der Annahme ist offenbar die, daß das Covolumen (proportional dem Gesamtvolumen der Molekel) unabhängig ist von Druck und Temperatur, und daß der innere Druck P nicht beeinflußt wird durch Volumenänderungen bei konstanter Temperatur. Die nach TUMLIRZ' Formel berechneten Zahlen und die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die bei 0° zu der Berechnung benutzten Konstanten sind die von TUMLIRZ angegebenen. Bei 22° fand sich P durch Interpolation aus TUMLIRZ' Werten oberhalb und unterhalb zu 7152. Bei 50° ergab sich der Wert von P durch eine Extrapolation aus TUMLIRZ' Zahlen für 40.45° und 48.85° zu 7606. Der Vergleich wurde bei höheren Temperaturen nicht ausgeführt, weil die Daten von AMAGAT, auf die die Berechnung von TUMLIRZ angewandt wurde, nicht bis zu höheren

¹ Wien. Sitzungsber. 118, Abt. IIa, Febr. 1909, 1—39.

Tabelle 2.

Volumen des Wassers berechnet nach TUMLIRZ' Formel und verglichen mit den Versuchsergebnissen.

Druck kg/qcm	Volumen ccm/g								
	0 °			22 °			50 °		
	Berech.	Gef.	Diff.	Berech.	Gef.	Diff.	Berech.	Gef.	Diff.
0	0.9964	1.0000	-36	1.0030	1.0021	+ 9	1.0119	1.0118	+ 1
1000	0.9560	0.9578	-18	0.9629	0.9636	- 7	0.9729	0.9743	-14
2000	0.9237	0.9260	-23	0.9318	0.9334	-16	0.9425	0.9445	-20
3000	0.8983	0.9015	-32	0.9067	0.9095	-28	0.9176	0.9205	-29
4000	0.8778	0.8807	-29	0.8861	0.8884	-23	0.8969	0.8996	-27
5000	0.8607	0.8632	-25	0.8690	0.8710	-20	0.8795	0.8818	-23
6000	0.8464	0.8480	-16	0.8544	0.8553	- 9	0.8647	0.8662	-15
7000				0.8419	0.8412	+ 7	0.8519	0.8524	- 5
8000				0.8311	0.8284	+27	0.8407	0.8399	+ 8
9000				0.8216	0.8170	+46	0.8309	0.8288	+21
10000				0.8132	0.8069	+63	0.8222	0.8188	+34
11000							0.8145	0.8095	+50
12000							0.8074	0.8005	+69

Temperaturen hinaufreichen. Eine Prüfung der in der Tabelle dargestellten Resultate zeigt, daß bei höheren Drucken eine Umkehrung der Richtung des von der Formel vorausgesagten Effektes, eintritt, d. h. eine Extrapolation aus dem Verhalten bei niederen Drucken führt dazu, ein größeres Volumen zu erwarten als tatsächlich gefunden wurde. Mit anderen Worten: die wirkliche Kompressibilität ist zu groß bei höheren Drucken.

Diese Frage nach dem Verhalten der Kompressibilität bei hohen Drucken ist die erste, der man begegnet und die für die Theorie der Flüssigkeiten bei hohen Drucken von Bedeutung ist. D. h. geht das Volumen gegen einen Grenzwert zurück in der Weise, wie dies bei niederen Drucken stattfindet, oder wird durch die hohen Drucke eine andere Wirkung verursacht? Das physikalische Bild des Mechanismus der Flüssigkeit, das diese Frage nahe legt, ist das einer Anhäufung von Molekeln mit Zwischenräumen. Ist die Volumenänderung der Molekel selbst unter Druck hinreichend, um einen merklichen Effekt auszuüben, wenn die Zwischenräume ausgefüllt sind? Die geltende Vorstellung von einem Atom als einem planetarischen System von Elektronen würden dazu führen, daß die Möglichkeit erheblicher Volumenänderungen im Atom selbst vorläge, und daß die Kompression des Atoms gleichmäßig über ein verhältnis-

mäßig sehr großes Druck- und Volumengebiet fortschreitet, gerade wie unter gewöhnlichen Umständen ein Gas innerhalb eines verhältnismäßig sehr großen Bereiches von Volumen und Druck dem BOYLESchen Gesetz folgt. Tatsache ist, daß bei hohen Drucken die Kompressibilität größer bleibt als die Formel von TUMLIRZ erfordert, sei dies nun bedingt durch ein kompressibles Atom oder nicht. Das gleiche zeigt sich an der Kurve von Fig. 5, die die Kompressibilität mit dem Druck darstellt. Die Tendenz der Kurve ist es, sich einem Werte, der größer als 0 ist, asymptotisch zu nähern, die Kompressibilität ändert sich bei hohen Drucken nur sehr wenig. Bei 5000 kg ist die Kompressibilität auf ein Drittel ihres Wertes bei Atmosphärendruck gefallen, während sie bei 10000 kg zwei Drittel ihres Wertes bei 5000 kg beträgt.

Die festen Phasen des Wassers — ihr Verhalten zu einander und zur Flüssigkeit.

Um diese Daten systematisch und klar darzustellen, wird sogleich bezug genommen auf das schließlich erhaltene Gleichgewichtsdiagramm von Wasser und seinen festen Formen am Ende dieser Arbeit (Fig. 25). Es wird der Klarheit dienlich sein, wenn wir in bezug auf dieses Diagramm kurz die allgemeinen Beziehungen angeben, die bei einem jeden solchen Diagramm erfüllt sein müssen. Es gibt drei derartige Relationen: 1. Bei jedem Tripelpunkt muß die relative Lage der drei Gleichgewichtslinien derartig sein, daß die Verlängerung der einen von ihnen in das instabile Gebiet in den von den beiden anderen eingeschlossenen Winkel fällt. 2. Wenn eine Phase in eine andere übergeführt wird durch Überschreiten einer Gleichgewichtslinie bei konstantem Druck von niedriger nach höherer Temperatur, dann verläuft die Reaktion unter Absorption von Wärme, und endlich 3. wenn eine Phase in eine andere übergeführt wird durch Überschreiten einer Gleichgewichtslinie bei konstanter Temperatur von niederem zu höherem Druck, verläuft die Reaktion unter Volumenabnahme.

Die verschiedenen Kurvenzweige werden nacheinander besprochen werden, wobei mit I—L,¹ I—III usw. begonnen wird. Als Daten werden aufgeführt die Erstarrungsdrucke bei gegebener Temperatur und die Volumenänderungen. Aus der Beziehung zwischen Tempe-

¹ Die Abkürzung L wird überall zur Bezeichnung der Flüssigkeit benutzt werden.

ratur und Druck auf der Erstarrungskurve in verschiedenen Punkten kann ihre „Neigung“ gefunden werden und diese liefert zusammen mit der Volumenänderung die latente Wärme nach CLAPEYRON'S Gleichung. Die Daten sind in folgender Reihenfolge angeführt: Beobachtete Volumenänderung, berechnete Neigung, latente Wärme und dann die anderen thermodynamisch wichtigen Größen, wie die Arbeit beim Übergang von einer Form in die andere und die Änderung der inneren Energie.

Bei dem ersten Teil dieser Untersuchung bis 3500 kg wird dauernd auf TAMMANN¹ Bezug genommen, da dessen Versuche praktisch die einzigen älteren über Eis unter Druck sind. Es wird deswegen zweckmäßig sein, seine Untersuchung kurz wiederzugeben und zu zeigen, wo sie der Bestätigung oder der Vervollständigung bedarf. TAMMANN'S Arbeit bestand im wesentlichen in der Verfolgung der Gleichgewichtslinien ohne systematische Messung der Volumenänderungen. Er entdeckte die Existenz zweier neuer Eisformen (II und III) und untersuchte ihre Beziehungen zu Wasser und zu gewöhnlichem Eis (Eis I). Er erhielt Punkte der Gleichgewichtslinien I—L, III—L, I—III und I—II. Die Volumenänderungen I—III und I—II wurden an einigen Punkten ohne große Genauigkeit gemessen. Die Möglichkeit eines Zweifels an den Resultaten scheint hauptsächlich bei den Gleichgewichtslinien I—III und II vorzuliegen. TAMMANN fand, daß diese Kurven sich bei -37° und 2200 kg schneiden. Nun ist es thermodynamisch notwendig, daß eine dritte Gleichgewichtslinie von dem Schnittpunkt zweier Gleichgewichtslinien mit einer gemeinsamen Phase ausgeht. In diesem Falle würde es sich um das vorauszusehende Gleichgewicht II—III handeln. TAMMANN fand eine derartige Kurve nicht und war sogar der Meinung, daß ihr Auftreten nicht notwendig wäre, indem er behauptete, daß die thermodynamische Begründung nur dann Gültigkeit hätte, wenn die beiden Phasen gleichzeitig vorhanden wären, und er gab an, daß er experimentell niemals Eis II und Eis III nebeneinander hervorbringen konnte. Diese Beweisführung scheint jedoch nicht ausreichend zu sein, und in der vorliegenden Arbeit ist die fehlende Linie tatsächlich aufgefunden worden. Die anderen Unterschiede zwischen dieser Untersuchung und der von TAMMANN sind mehr oder weniger geringfügig; es scheint bei TAMMANN'S Druckmessungen ein Fehler von 100 kg bei 2000 kg

¹ TAMMANN, Kristallisieren und Schmelzen (Barth, Leipzig 1903), S. 315—344.

unterlaufen zu sein und er fand einen merkwürdigen Wendepunkt in der I—L Kurve, der tatsächlich nicht vorhanden zu sein scheint.

Es wird zweckmäßig sein, das benutzte Verfahren kurz zu beschreiben. Im wesentlichen war es mit dem TAMMANNschen identisch und bestand darin, daß man durch die Verschiebung eines Kolbens, durch den der Druck ausgeübt wird, gegen den Druck aufzeichnet. Der Übergang einer Form in eine andere wird begleitet von einer Volumenänderung bei konstantem Druck. Diese Wandlung der Phase zeigt sich demnach durch eine Diskontinuität in der Kurve Kolbenverschiebung/Druck. Der Druck bei dem Punkt der Diskontinuität gibt den Gleichgewichtsdruck, und das durch den Kolben ausgefüllte Volumen, das durch die Größe der Diskontinuität bestimmt wird, gibt die Volumenänderung beim Übergang von der einen Phase in die andere.

Das Wasser, mit dem diese Versuche ausgeführt wurden, brachte man in eine oben offene Stahlhülle, die vollständig von Kerosin oder Gasolin umgeben war, durch welches der Druck übertragen wurde. Der Druck wurde gemessen durch Beobachtung der Änderungen im Widerstand eines kalibrierten Manganindrahtes, der direkt in dasselbe Gefäß eintauchte, in dem sich das Wasser befand. Daß die Flüssigkeit, die den Druck übertrug, keine von einer Volumenänderung begleitete Phasenänderung erleidet — wenigstens innerhalb der Grenzen der Meßbarkeit — wurde durch direkte Versuche bewiesen. Daß keine Reaktion unter Druck zwischen dem Wasser und dem Öl eintritt, die direkt miteinander in Berührung sind, zeigte sich durch die Schärfe des Erstarrens (s. Fig. 22, S. 431). Die Einwirkung einer Verunreinigung besteht darin, daß die Diskontinuität weniger scharf ausfällt. Um diesen Punkt noch näher zu beleuchten, wurde im Laufe der Versuche das Wasser in Stahl- oder Kupfergefäße gebracht, die direkt mit dem Kerosin oder Gasolin in Berührung standen; ferner in Glaskugeln, die direkt das Kerosin berührten und in Glaskugeln mit einem Quecksilberverschluß, bei denen das Wasser nur mit Quecksilber und Glas in Berührung kam. Die Ergebnisse waren in allen Fällen dieselben.

Drei verschiedene Formen des Apparates kamen zur Anwendung, je nach dem Temperaturgebiet. Der erste, für mittlere Temperaturen von -25° bis $+20^{\circ}$, war der gleiche, der bei der Untersuchung des Quecksilbers benutzt war. Er bestand im wesentlichen aus zwei Teilen: einem oberen Zylinder, in dem der

Druck durch einen eindringenden Kolben erzeugt wurde und der durch ein starkes Rohr mit einem unteren Zylinder in Verbindung stand, der das zu untersuchende Wasser und die Druckmeßspule enthielt. Dieser untere Zylinder stand in einem Thermostaten. Die verschiedenen Fehlerquellen und die Korrekturen sind in der Arbeit über Quecksilber besprochen worden.¹

Der zweite für Temperaturen von -20° bis -80° bestimmte Apparat war im wesentlichen dem ersten gleich und bestand wie dieser aus zwei Teilen. Da aber die Drucke in diesem Temperaturgebiet verhältnismäßig niedrig waren und nicht über 4000 kg hinausgingen, so war es möglich den unteren Zylinder so klein zu machen (2.5 cm äußerer Durchmesser, 20 cm Länge), daß er in ein Vakuumgefäß gebracht werden konnte. Das Verbindungsrohr war gleichfalls viel kleiner, so daß die Zuleitung von Wärme in das Vakuumgefäß nach Möglichkeit vermieden wurde. Das Verfahren zur Bestimmung der Volumenänderungen mußte bei diesem Apparat etwas abgeändert werden, da die Reaktionen bei den niederen Temperaturen nur sehr langsam verliefen.

Der dritte, für Temperaturen von 0° bis $+76^{\circ}$ und Drucke von 6000—20500 kg bestimmte Apparat bestand aus einem einzigen Zylinder, der das Wasser, die Meßspule und den Kolben enthielt. Für diese hohen Drucke war es erforderlich, einen aus einem Stück bestehenden Apparat zu benutzen, weil man keine Röhren erhalten konnte, die längere Zeit diesen hohen Drucken stand hielten. Das Wasser wurde in einem von Kerosin umgebenen Stahlgefäß untergebracht. Der Zylinder, sowie der untere Teil der hydraulischen Presse, durch die der Kolben verschoben wurde, standen in einem Thermostaten. Bei dieser dritten Form wird demnach die Korrektur für die Volumenänderung der übertragenden Flüssigkeit beim Übergang von einer Temperatur zu einer anderen vermieden. Aber bei den höheren Drucken wird eine andere Korrektur notwendig wegen des langsamen Nachgebens des Stahles.

Die für die zehn Gleichgewichtskurven mitgeteilten Daten sind alle unabhängig voneinander erhalten worden, zu verschiedenen Zeiten mit verschiedenen Füllungen des Apparates und zum Teil auch mit verschiedenen Teilen des Apparates, da durch Explosionen zerstörte Teile durch neue ausgewechselt, oder auch sonst einzelne Teile durch abgeänderte Formen ersetzt wurden. Die Übereinstim-

¹ P. W. BRIDGMAN, *Proc. Amer. Acad.* 47 (1911), 345.

mung der unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Daten ergibt sich durch die sehr gute Annäherung, mit der die allgemeinen Beziehungen durch die unabhängigen Daten der drei Kurven in jedem der drei Tripelpunkte erfüllt werden.

In jedem Tripelpunkt sind drei voneinander unabhängige Prüfungen möglich. 1. Die absoluten Werte der Gleichgewichtsdrucke und -temperaturen werden kontrolliert durch die Notwendigkeit, daß die drei Kurven durch einen Punkt gehen müssen. 2. Die Werte der Volumenänderungen werden dadurch kontrolliert, daß offenbar im Tripelpunkt I—II—III z. B. die Volumenänderung I—II vermehrt um die Volumenänderung II—III gleich der Änderung I—III sein muß. 3. Eine weitere Kontrolle erhält man dadurch, daß die Bedingungen für die latenten Wärmen denen für die Volumenänderung analog sein müssen. Diese dritte Kontrolle erfordert außer den bereits gegebenen Werten noch die Werte der Neigung der drei Kurven, die sich im Tripelpunkt schneiden. Diese dritte Prüfung ist am schwierigsten durchzuführen und am empfindlichsten, da bekannt ist, daß die Derivierte einer experimentell bestimmten Kurve viel größeren Fehlern ausgesetzt ist als die Kurve selbst.

Eine derartige dreifache Kontrolle wird für die Daten einer jeden der zehn Gleichgewichtskurven bei mindestens einem Punkte beigebracht: fünf der Kurven werden noch weiter gesichert dadurch, daß sie an beiden Enden durch einen Tripelpunkt begrenzt werden, und das andere Ende einer sechsten Kurve, I—L, wird kontrolliert durch die bekannten Daten für 0° .

Bei den für ΔV und die latente Wärme mitgeteilten Kurven wurden die allgemeinen Beziehungen in einem Tripelpunkt berücksichtigt. In einigen Fällen scheint die angegebene Kurve nicht die bestmögliche zu sein, die man durch die einzelnen Punkte legen kann. Die Abweichung von dieser besten Kurve wurde bedingt durch die Notwendigkeit die allgemeinen Beziehungen im Tripelpunkt zu befriedigen, und die Größe der Abweichung gibt ein ziemlich gutes Kriterium für die innere Übereinstimmung der Daten auf den verschiedenen Kurven.

Die Umwandlung I—L.

Die Punkte dieser Kurve erhielt man mit der ersten Form des Apparates bei zwei verschiedenen Gelegenheiten. Die erste Reihe genügte, um die allgemeine Gestalt der ganzen Kurve erkennen zu lassen, während die zweite Reihe von Punkten mit größerer Sorg-

falt bei niederen Drucken aufgenommen war, um entscheidender nach dem Vorhandensein eines Wendepunktes bei -4° zu suchen, den TAMMANN gefunden hatte. Diese zweite Reihe wurde ausgeführt mit dem Apparat, der direkt verbunden war mit einer Cailletetpumpe der Société Genevoise mit einer Kapazität von 1000 kg/qcm. Zur Prüfung wurden die Gleichgewichtsdrucke einerseits mit dem Bourdonmanometer dieser Pumpe gemessen und andererseits die durch den Manganinwiderstand angezeigten Drucke.

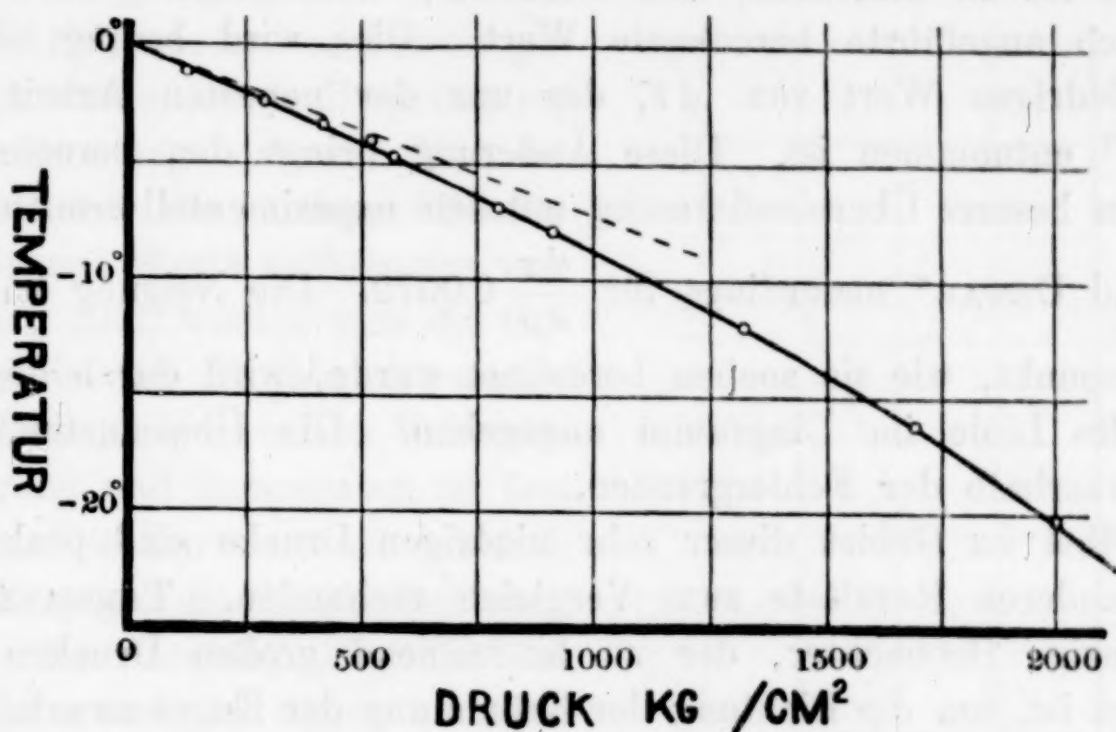


Fig. 7.

Erstarrungskurve von Eis I. Die gestrichelte Linie zeigt die Neigung bei 0° berechnet nach CLAPEYRONS Gleichung.

Innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Ablesung scheint kein Wendepunkt auf der Gleichgewichtskurve, wie ihn TAMMANN gefunden hat, vorhanden zu sein, sondern die Krümmung ist vollkommen regelmäßig und nimmt immer schneller bei niedrigen Temperaturen und höheren Drucken zu. Der von TAMMANN gefundene Wendepunkt war möglicherweise durch Fehler in der Druckmessung bedingt. Seine Druckwerte in der Nähe von 2000 kg sind fast 100 kg höher, als die hier gefundenen. Führt man einen solchen Fehler in die Manometermessungen bei irgend einem Punkte beim Hinaufgehen ein, so würde man genau einen solchen Wendepunkt erhalten, wie TAMMANN angegeben hat.

Eine Kontrolle der Genauigkeit kann man aus der bekannten Neigung bei 0° erhalten, indem man sie nach CLAPEYRONS Gleichung aus der bekannten latenten Wärme und der Volumenänderung berechnet.

Diese Neigung wird gegeben durch die Gleichung

$$\frac{d\tau}{dp} = \frac{\Delta V \cdot \tau}{\Delta H};$$

benutzt man die folgenden Werte: $\Delta V = 0.0900$, $\tau = 273.1$, $\Delta H = 79.72$ g-cal., 1 g-cal. = 42.66 kg-cm, so findet man $\frac{d\tau}{dp} = -0.00722$.

Es ist zu bemerken, daß diese Zahl niedriger ist als der gewöhnlich angeführte berechnete Wert. Dies wird bedingt durch den niedrigen Wert von ΔV , der aus der neuesten Arbeit von LEDUC¹ entnommen ist. Diese Änderung bringt den berechneten Wert in bessere Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten.

So fand DEWAR² neuerdings für $\frac{d\tau}{dp}$ 0.0072. Die Neigung im Ursprungspunkt, wie sie soeben berechnet wurde, wird durch die gestrichelte Linie im Diagramm angegeben. Die Übereinstimmung liegt innerhalb der Fehlergrenzen.

Selbst im Gebiet dieser sehr niedrigen Drucke sind praktisch keine anderen Resultate zum Vergleich vorhanden. TAMMANN ist der einzige Beobachter, der zu hinreichend großen Drucken gekommen ist, um die Richtung der Krümmung der Kurve zu erhalten, die mit der hier gefundenen übereinstimmt. DEWAR hat bis 250 kg Resultate veröffentlicht und weiterhin, ohne die entsprechenden Daten anzugeben, mitgeteilt, daß die Kurve bis 700 kg linear verläuft. Die hier gefundene Abweichung vom geradlinigen Verlauf beträgt etwa 6% bei 700 kg. Verschiedene andere Mitteilungen über die Wirkungen des Druckes auf den Erstarrungspunkt von Eis sind veröffentlicht worden, aber die Untersuchungen haben sich entweder nur auf einige wenige Atmosphären erstreckt, oder die Versuche bis zu hohen Drucken sind, wie die von MOUSSON,³ nur qualitativ gewesen.

Die Werte von ΔV sind in Fig. 8 dargestellt. Die offenen Kreise sind die beobachteten Punkte. Der volle Kreis bei -22° wurde nicht beobachtet, sondern ist der Wert, der sich für den Tripelpunkt ergibt durch die Bedingungen der Verträglichkeit mit den anderen Daten. In den ΔV -Diagrammen für die anderen Gleich-

¹ *Compt. rend.* 142 (1906), 149.

² *Proc. Roy. Soc. Lond.* 30 (1880), 533.

³ *Pogg. Ann.* 105 (1858), 161—174.

gewichtskurven sind die Werte für die Tripelpunkte in derselben Weise angedeutet.

Eine weitere Prüfung der hier gefundenen Werte ergibt sich aus der bekannten von anderen Beobachtern gefundenen Volumenänderung bei 0° . Die neue Untersuchung von LEDUC scheint die größte Genauigkeit zu besitzen. Er nimmt für die Dichte von Eis bei 0° den Wert 0.9176 an, woraus sich die Volumenänderung zu 0.0900 ccm/g ergibt. Der Wert von ΔV bei 0° , wie er von LEDUC gefunden wurde, ist als Ursprung im Diagramm angenommen. Man erkennt, daß die anderen Punkte mit diesem Werte vollkommen verträglich sind, woraus sich die Genauigkeit des Verfahrens ergibt. Die Beziehung zwischen Volumenänderung und Temperatur ist fast linear. Die Kurve ist nur schwach konkav gegen die Temperaturachse. Vier der Punkte, einschließlich des LEDUCschen, liegen merklich auf der Kurve; einer ist 1% zu hoch und der andere 1.5% zu niedrig.

Dieser Wert von LEDUC ist höher als der der meisten anderen Beobachter. Aber diese mangelnde Übereinstimmung scheint auf Einflüsse von Luft zurückzuführen zu sein, die LEDUC durch besondere Maßnahmen ausschloß. Bei diesen Versuchen, wo das Wasser unter Druck erstarrte, kann gelöste Luft nur einen sehr geringen Einfluß gehabt haben. LEDUCS Wert scheint demnach für den Vergleich am besten geeignet.

An dieser Stelle soll die Bedeutung der Zeichen, die gleichförmig in der ganzen Arbeit benutzt sind, erklärt werden. Eine Änderung des Volumens wird als positiv bezeichnet, wenn das Volumen bei Ablauf der Reaktion in der angegebenen Richtung zunimmt. So ist ΔV L—I positiv (Wasser dehnt sich aus, wenn es zu gewöhnlichem Eis erstarrt) aber ΔV I—L ist negativ. In ähnlicher Weise ist die latente Wärme ΔH positiv, wenn Wärme

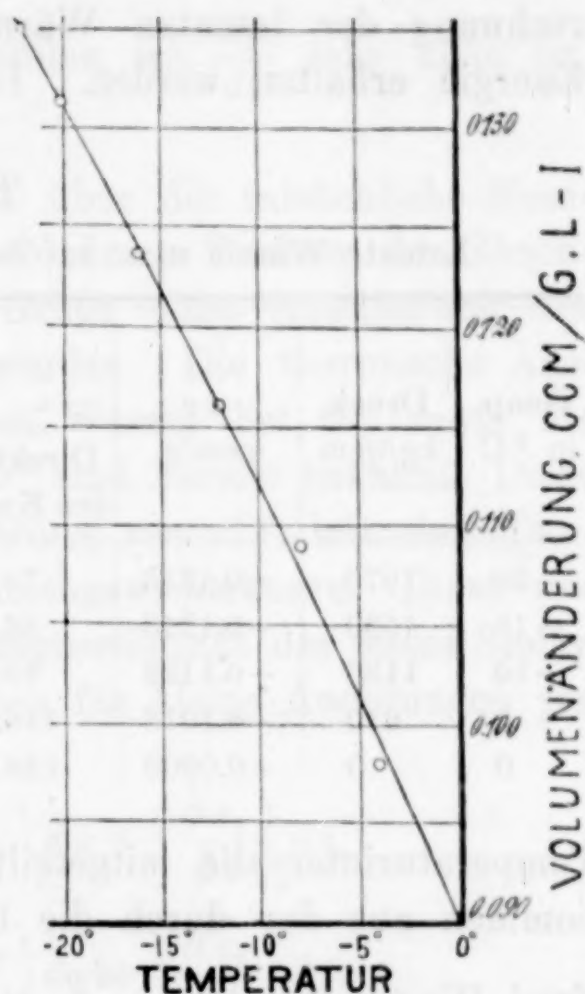


Fig. 8.

während der Reaktion absorbiert wird, und ΔE die Änderung der inneren Energie ist positiv, wenn die innere Energie zunimmt. ΔH für die Reaktion L—I ist negativ aber positiv für I—L. Im allgemeinen ist, wie bereits auseinandergesetzt, ΔV positiv, wenn die Reaktion von hohem zu niedrigem Drucke verläuft, und ΔH ist positiv, wenn die Reaktion von niedriger zu hoher Temperatur führt.

Aus den Kurven, die die Gleichgewichtspunkte und die Volumenänderungen darstellen, können die verschiedenen Daten für die Berechnung der latenten Wärme und der Änderung der inneren Energie erhalten werden. Diese sind in Tabelle 3 für gleiche

Tabelle 3.

Latente Wärme usw. auf der Gleichgewichtskurve Eis I-Wasser.

Temp. in °C	Druck kg/qcm	Δv ccm/g	$\frac{dp}{dt}$		$p \Delta V$ g-cal./g	ΔH Latente Wärme g-cal./g	ΔE , Änder. d. inneren Energie g-cal./g
			Direkt aus den Kurven	Korr.			
-20	1970	-0.1313	74.6	74.0	6.06	57.7	63.6
-15	1590	-0.1218	86.0	84.8	4.52	62.5	67.0
-10	1130	-0.1122	99.0	98.4	2.96	68.0	71.0
-5	610	-0.1016	116.0	115.5	1.45	73.7	75.1
0	0	-0.0900	138.5	138.5	0.00	79.8	79.8

Temperaturintervalle mitgeteilt. Die Werte von ΔV wurden entnommen aus der durch die beobachteten Punkte gezogenen Linie.

Zwei Wertereihen von $\frac{dp}{dt}$ sind in die Tabelle aufgenommen. Die

erste Reihe von Werten erhielt man durch graphische Konstruktion aus der Gleichgewichtskurve bei verschiedenen Punkten. Diese

Werte von $\frac{dp}{dt}$ wurden aufgezeichnet und durch sie eine glatte

Kurve gelegt. Die ersten in der Tabelle aufgeführten Werte von $\frac{dp}{dt}$ sind aus dieser glatten Kurve erhalten worden. Mit diesen

Werten von $\frac{dp}{dt}$ berechnete man ΔH . Es war dann notwendig,

die Werte von ΔH etwas zu berichtigen, so daß sie die allgemeinen Beziehungen beim Tripelpunkt erfüllten. Diese neuen Werte von ΔH sind in der Tabelle zusammengestellt. Die Änderung im Wert von ΔH fordert eine entsprechende Änderung in den Werten von

$\frac{dp}{dt}$, die in der zweiten Spalte gegeben sind. Diese letzteren Werte sind als die wahrscheinlichsten Zahlen zu betrachten. Der Unterschied zwischen den beiden Spalten zeigt die Größe der notwendigen Berichtigung und gibt eine Anschauung von der Genauigkeit der Daten. Wie bereits angegeben, ist natürlich die Neigung viel empfindlicher gegen kleine Fehler als die beobachteten Werte von p und t . Dieselbe Art der Berichtigung ist bei allen Gleichgewichtskurven benutzt worden. In einigen Fällen, wo $\frac{dp}{dt}$ sehr klein ist, war eine Änderung nicht notwendig.

Die Daten geben einigen Anhalt über die tatsächliche Kompressibilität des festen Stoffes an verschiedenen Punkten der Gleichgewichtskurve. Bei 0° kann diese Größe ohne Annäherung aus den beobachteten Daten berechnet werden. Die thermische Ausdehnung und die Kompressibilität von Wasser bei 0° , sowie die thermische Ausdehnung von Eis bei 0° sind bereits bekannt. Diese vorhandenen Daten geben die Änderung von ΔV mit der Temperatur und dem Druck auf der Gleichgewichtskurve. Diese vier Größen genügen offenbar, um die Kompressibilität des festen Stoffes bei 0° zu bestimmen. Denn wir haben für kleine Änderungen von p und t :

$$V_1(p, t) = V_1(0.0) + \left(\frac{\partial v_1}{\partial p} \right)_t dp + \left(\frac{\partial v_1}{\partial t} \right)_p dt,$$

$$V_2(p, t) = V_2(0.0) + \left(\frac{\partial v_2}{\partial p} \right)_t dp + \left(\frac{\partial v_2}{\partial t} \right)_p dt,$$

wo die beigeschriebenen Ziffern (1) die Flüssigkeit und (2) den festen Stoff bedeuten.

$$\Delta V(p, t) = V_2(p, t) - V_1(p, t) = \Delta V(0.0) + dp \left[\left(\frac{\partial v_2}{\partial p} \right)_t - \left(\frac{\partial v_1}{\partial p} \right)_t \right] + dt \left[\left(\frac{\partial v_2}{\partial t} \right)_p - \left(\frac{\partial v_1}{\partial t} \right)_p \right].$$

Dieses trifft für irgendwelche Werte von dp und dt zu. Auf der Gleichgewichtskurve ist: $d\tau = \frac{d\tau}{dp} \cdot dp$ und wir haben

$$\frac{d\Delta V}{dp} = \frac{d\Delta V}{d\tau} \cdot \frac{d\tau}{dp} = \left(\frac{\partial v_2}{\partial p} \right)_t - \left(\frac{\partial v_1}{\partial p} \right)_t + \frac{d\tau}{dp} \left[\left(\frac{\partial v_2}{\partial \tau} \right)_p - \left(\frac{\partial v_1}{\partial \tau} \right)_p \right].$$

Alle Teile dieser Gleichung sind bekannt mit Ausnahme von $\left(\frac{\partial v_2}{\partial p} \right)_t$.

Wir haben:

$$\left(\frac{\partial v_1}{\partial p}\right)_\tau = -0.0452 \text{ kg/qcm (Amagat),}$$

$$\left(\frac{\partial v_1}{\partial \tau}\right)_p = -0.0457,$$

$$\left(\frac{dv_2}{d\tau}\right)_p = +0.03152 \text{ (Vincent),}^1$$

$$\frac{d\tau}{dp} = -0.00722 \text{ (bereits berechnet, S. 400),}$$

$$\frac{d\Delta V}{dt} = -0.00200 \text{ (aus diesen Versuchen).}$$

Setzt man diese Werte in den obigen Ausdruck ein, so findet man

$$\left(\frac{\partial v_2}{\partial p}\right)_\tau = -0.0436.$$

Die Kompressibilität von Eis mit dem größeren Volumen ist demnach etwa um $\frac{1}{3}$ kleiner wie die Kompressibilität der Flüssigkeit.

Die einzigen bekannt gewordenen Daten, mit denen man diese Zahl vergleichen kann, sind offenbar die Ergebnisse von RICHARDS,² der für die Kompressibilität von Eis bei 0° 0.000012 fand.

Die Umwandlung I—III.

Die Existenz dieser neuen Form des Eises — Eis III — wurde von TAMMANN entdeckt, der sie erhielt durch Erhöhung des Druckes auf gewöhnliches Eis auf etwa 2500 kg bei Temperaturen zwischen -22° und -60° . Die Bezeichnung, welche wir hier benutzen, ist mit der TAMMANNschen identisch. Bei der vorliegenden Untersuchung wurde diese Form des Eises zuerst auf einem anderen Wege gefunden, als man von hohen zu niedrigen Drucken bei etwa -22° übergang und aus dem Stabilitätsgebiet einer nur bei hohen Drucken stabilen Eisart heraustrat. Man erhielt es zuerst mit demselben Apparat, den man für die I—L-Kurve benutzt hatte. Zwei Punkte auf der Gleichgewichtskurve I—III und zwei unbefriedigende Messungen der Volumenänderung wurden mit diesem Apparat ausgeführt, aber alle weiteren Bestimmungen erfolgten mit dem besonders für niedere Temperaturen geeigneten Apparat.

¹ *Phil. Trans. A.* 198 (1902), 463—481.

² *Year Book* 1910, No. 9; *Carneg. Inst. Wash.*, p. 221.

Ein besonderes Verfahren zur Bestimmung der Volumenänderungen bei niederen Temperaturen erwies sich als notwendig durch die außerordentlich geringe Reaktionsgeschwindigkeit. Bei den höheren Temperaturen zwischen -20° und -30° geht die Reaktion schnell genug vor sich, so daß das gewöhnliche Verfahren anwendbar ist. Aber bei niederen Temperaturen ist dies nicht mehr möglich. Bei einer Gelegenheit wurde ein derartiger Versuch bei -70° gemacht. Nach vierstündigem Warten

bei einem Druck, der mehrere 100 kg vom Gleichgewichtsdruck entfernt war, zeigten sich noch keinerlei Anzeigen dafür, daß die Reaktion vollständig geworden war, und der Versuch wurde aufgegeben. Die neue Methode ist dadurch ermöglicht, daß der Gleichgewichtsdruck sehr nahezu konstant ist. Fig. 9 illustriert dies Verfahren. Der erste Teil besteht darin, daß man die Volumenänderung nach der gewöhnlichen Methode bei irgendeiner Temperatur ermittelt, wo die Reaktion mit geeigneter Geschwindigkeit vor sich geht. Diese Messung erfolgt so, daß man die Kolbenverschiebungen bei konstanter Temperatur bei verschiedenen Punkten auf beiden Seiten

der Gleichgewichtslinie, die mit 1, 2, 3, 4, 5, 6, bezeichnet sind, feststellt. Nachdem Punkt 6 erreicht ist, hält man die Kolbenverschiebung konstant, aber vermindert die Temperatur, wobei das Wasser nunmehr in der Form von Eis III vorliegt. Der Druck wird bei verschiedenen Punkten mit abnehmender Temperatur gemessen, bis der Punkt *A* erreicht ist. Der Apparat ist so klein, daß man in längstens 5 Minuten nach Änderung der Badtemperatur Temperaturgleichgewicht erreicht. Bei dem Punkt *A* wird der Druck bei konstanter Temperatur vermindert, indem man die Verdrängung ändert, bis der Punkt *B* erreicht ist, der noch rechts von der Gleichgewichtslinie liegt. Von *B* wird die Temperatur bei konstanter Verdrängung bis zum Punkt *C* erhöht. Hier wird der Druck auf *D* erniedrigt, wobei die Reaktion jetzt wegen der höheren Temperatur mit hinreichender Geschwindigkeit verläuft. Von *D* werden zwei Übergänge zu niederen und dann zu höheren Temperaturen ausgeführt, genau wie von Punkt 6 aus; das Wasser liegt nunmehr

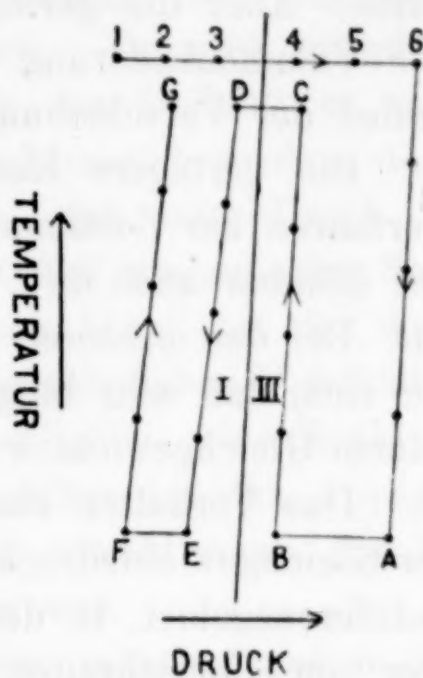


Fig. 9

zeigt die beschriebenen Kreisprozesse zur Auffindung der Volumenänderung I—III.

in Form von Eis I vor. Das Ergebnis all dieser Maßnahmen ist, daß wir genügend Daten haben, um die Verschiebung, die irgend einer Temperatur und irgendeinem Druck entspricht, zu finden, und so die Verschiebung auf verschiedenen Seiten der Gleichgewichtslinie, die den beiden Phasen I und III entspricht. Der Unterschied dieser Verschiebungen bei irgendeiner Temperatur ist offenbar derselbe, als wenn die Reaktion bei dieser Temperatur stattgefunden hätte. Aber die geringere Reaktionsgeschwindigkeit ist vermieden. Die Volumenänderung wird, wie gewöhnlich direkt aus dem Unterschied der Verschiebungen berechnet.

Die geringere Reaktionsgeschwindigkeit, die ein modifiziertes Verfahren zur Bestimmung der Volumenänderung notwendig machte, übt offenbar auch ihre Wirkung auf die Gleichgewichtsbestimmungen aus. Bei den niederen Temperaturen geht die Reaktion so langsam vor sich, daß sehr lange Zeit erforderlich ist, damit der Druck zu seinem Gleichgewichtswert zurückkehrt, wenn dies einmal verschoben ist. Das Verhalten war derartig, daß man den Eindruck erhielt, der Gleichgewichtsdruck würde niemals erreicht und es bestände ein Indifferenzgebiet, in dem die Viskosität so groß ist, daß die Reaktion am Fortschreiten verhindert wird, selbst wenn die Gleichgewichtsbedingungen noch nicht erreicht sind. Daß dies der Fall ist, wurde auch von TAMMANN festgestellt. Die Gleichgewichtspunkte bei niederen Temperaturen fand man durch Annäherung, soweit dies praktisch möglich war, an das Gleichgewicht von beiden Seiten, worauf man aus den Werten das Mittel nahm. Die indifferente Zone kann bei den niedrigsten Temperaturen mehrere Hundert Kilogramm breit sein.

Für diese Bestimmungen wurde Eis III meistens erhalten aus Eis I. Das Verfahren bestand gewöhnlich darin, daß man Wasser bei niedrigem Druck zu Eis I erstarren ließ und dann den Druck auf dieses bei einer Temperatur in der Nähe von -30° vergrößerte. Es war immer notwendig, beträchtlich über die Umwandlungslinie hinauszugehen, bevor die Reaktion begann. Bei verschiedenen Gelegenheiten wurde bei -28° der Druck so weit über die I—III-Kurve gesteigert, daß man die Verlängerung der I—L-Kurve traf, auf der sofort Schmelzung eintrat, da es niemals möglich ist, einen festen Stoff im Gebiet der Flüssigkeit zu erhalten. Bei der Temperatur -28° war es niemals möglich, die instabile Flüssigkeit lange genug zu bewahren, um eine genaue Bestimmung des Gleichgewichtsdruckes ausführen zu können. Die rohen Werte fielen

innerhalb der Fehlergrenzen einer glatten Verlängerung der I—L-Kurve. Wenn die Phase III bei Temperaturen oberhalb -30° erschien, verlief die Reaktion von I—III mit explosiver Heftigkeit. Bisweilen konnte man, einen scharfen Knall im Apparat hören, der die plötzliche Volumenänderung begleitete.

Abgesehen von der Tatsache, daß es gelingt, über die Grenzlinie zwischen zwei festen Phasen hinüberzukommen, ohne daß die Reaktion erfolgt, ist der tatsächliche Betrag der möglichen Überschreitung nur von geringer Bedeutung. Er wird geändert durch Wechsel in der Größe und Gestalt der Gefäße; er wird beeinflußt durch geringe Verunreinigungen und hängt besonders stark von der Zeit ab. Jedoch ist zu erwähnen, daß unter Druck die Zähigkeit der Stoffe so groß zu sein scheint, daß mechanischer Stoß nur geringen, wenn überhaupt irgendwelchen Anteil bei der Auslösung der Reaktion besitzt, wie dies unter gewöhnlichen Umständen der Fall ist. Es erwies sich niemals als möglich, eine Reaktion aus einer instabilen Phase durch Hammerschläge auf den Apparat in Gang zu bringen. Dies versuchte man, sowohl wenn die instabile Phase fest, wie auch wenn sie flüssig war.

Nachdem die Phase III einmal erhalten war, gelangte man zu den anderen Punkten der Gleichgewichtskurve mit abnehmender Temperatur. Bei jeder neuen Temperatur wurde der Kolben etwas nach innen getrieben, worauf der Druck dann bis zum Gleichgewichtswerte zurückfiel, und dann zog man den Kolben etwas heraus, worauf der Druck bis zum Gleichgewichtswert stieg. Das Mittel dieser beiden Werte nahm man als Gleichgewichtspunkt. Bisweilen erreichte man bei höheren Temperaturen, wo die Reaktionsgeschwindigkeit groß ist, das Gleichgewicht nur von einer Seite. Indem man so von höheren zu niederen Temperaturen fortschritt, war es möglich, die Kurve ein beträchtliches Stück in das Gebiet von II fortzusetzen. So fand man einen Punkt bei -62.0° der eine Unterkühlung von 28° zeigte. Würde der Druck auf Eis I bei dieser Temperatur erhöht worden sein, so würde man Eis II und nicht Eis III erhalten haben.

Die Gleichgewichtspunkte sind in Fig. 10 dargestellt, die auch die anderen Gleichgewichtskurven in der Nachbarschaft enthält. Bei derselben Druck- und Temperaturskala wie im vollständigen Diagramm für Eis und Wasser scheint diese Gleichgewichtskurve fast vertikal zu liegen. Aber in dem hier gewählten Maßstab erkennt man deutlich eine Krümmung, die konkav nach der Temperaturachse liegt, sowie einen Teil parallel zu dieser Achse.

Bei diesem parallelen Stück ist die Umwandlungswärme 0, darüber ist sie positiv, darunter negativ. Dieser Punkt ist in der Nähe von -40° und 2150 kg.

Die Gleichgewichtskurve I—III, welche TAMMANN gefunden hat, zeigt dieselbe allgemeine Gestalt, nämlich Konkavität gegen die Temperaturachse. Aber TAMMANN fand die vertikale Tangente

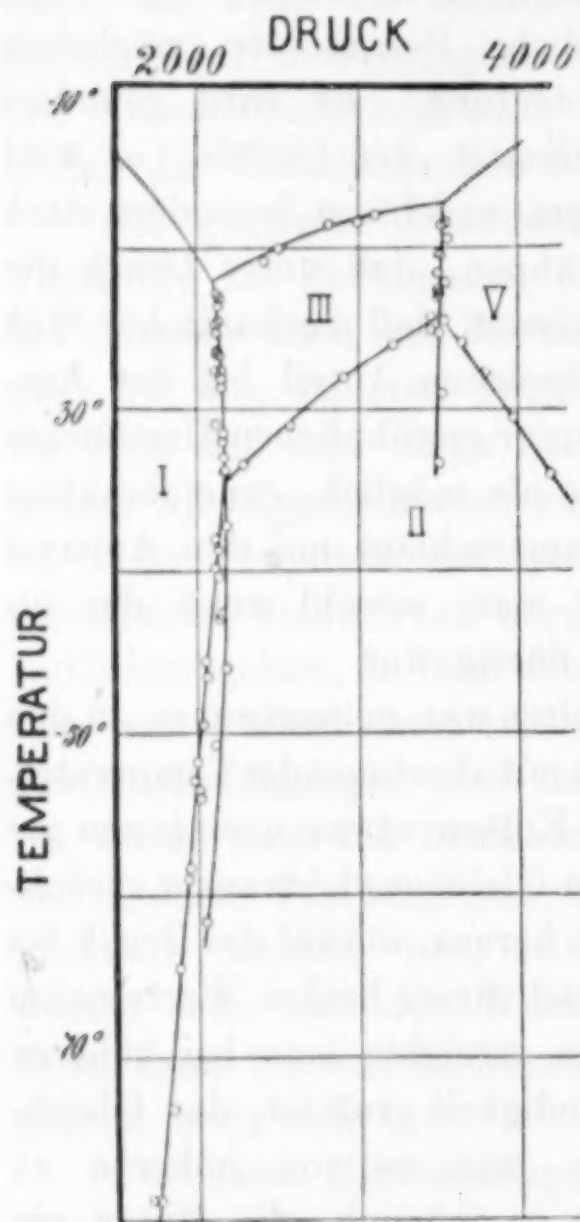


Fig. 10.

Die verschiedenen Gleichgewichte zwischen I, II, III, V und Flüssigkeit.

zwischen -40 und -50° . Die gesamte Änderung des Druckes vom Tripelpunkt bei -22° bis zum Maximum ist praktisch dieselbe, nämlich 50 kg, aber TAMMANN fand nicht eine so ausgesprochene Krümmung unterhalb des Maximums, wie wir sie festgestellt haben. Im ganzen jedoch ist die Übereinstimmung in der Gestalt der Kurve, die bei den zwei unabhängigen Messungsreihen gefunden wurde, so gut, wie man nur erwarten konnte, besonders wenn man daran denkt, daß die Unterschiede bei niederen Temperaturen auftreten, wo die Reaktion nur sehr langsam fortschreitet. Der wirkliche Wert des Druckes, den TAMMANN bei -22° fand, ist höher als der hier gefundene, nämlich 2200 gegen 2115. TAMMANN'S Druckmessungen erfolgten mit einem Bourdonmanometer, das bei hohen Drucken nicht genau war. Zwei Punkte beweisen, daß TAMMANN'S Drucke nicht richtig sind:

Der vermutete Wendepunkt auf der I—L-Kurve, der bereits erwähnt wurde, und der Verlauf der I—III-Kurve oberhalb des I—II—III-Tripelpunktes, der später besprochen werden soll.

Die Werte der Volumenänderung sind in Fig. 11 dargestellt. Die auffälligste Tatsache ist die außerordentliche Größe der Änderung, die etwa 20% beträgt. Die Werte erstrecken sich in das instabile Gebiet über ein Temperaturintervall, das zweimal so groß ist wie

das Stabilitätsgebiet, welches zwischen -22 und -35° liegt. Die durch die Punkte gezeichnete Kurve ist derartig etwas verschoben, daß sie sich bei den Tripelpunkten widerspruchsfrei verhält. Bei -22° liegt sie etwa $\frac{1}{4}\%$ zu niedrig und bei -35° $\frac{1}{4}\%$ zu hoch.

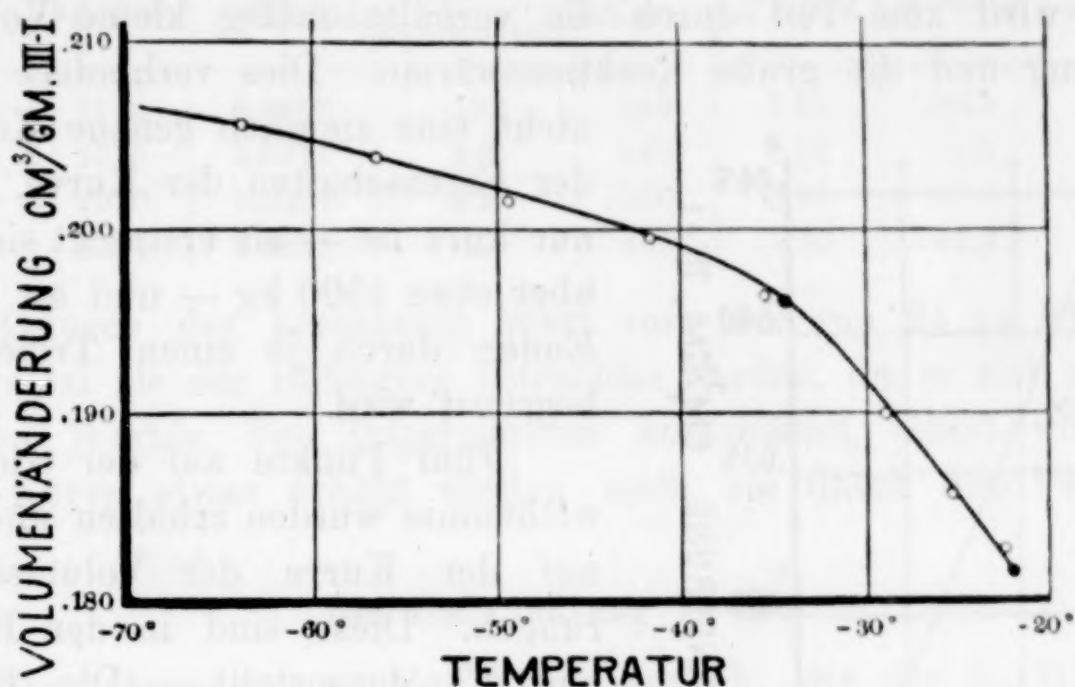


Fig. 11.

Volumenänderungen III—I.

Tabelle 4 gibt die Werte wieder, die aus dem Gleichgewicht und der Kurve der Volumenänderungen für die verschiedenen Größen entnommen sind, die bei der Bestimmung der latenten Wärme und

Tabelle 4.

Latente Wärme usw. auf der Gleichgewichtskurve Eis I—III.

Temp. in $^{\circ}\text{C}$	Druck kg/qcm	Δv ccm/g	$\frac{dp}{dt}$	$p \Delta V$ g-cal./g	ΔH g-cal./g	ΔE g-cal./g
-60	2117	0.2049	5.4	10.13	-5.5	4.6
-50	2160	0.2023	2.0	10.24	-2.1	8.1
-40	2178	0.1992	-0.6	10.17	+0.7	10.9
-30	2156	0.1919	-3.2	9.69	3.5	13.2
-20	2103	0.1773	-5.3	8.74	5.6	14.3

der Energieänderung in Betracht kommen. Die innere Energie von III ist größer als die von I, und praktisch die ganze Energieänderung resultiert aus der aufgenommenen mechanischen Arbeit, wenn I in III übergeht. Die latente Wärme ist gering; oberhalb -40° absorbiert I Wärme beim Übergang in III, unterhalb -40° gibt es Wärme ab.

Die Umwandlung III—L.

Die Punkte dieser Kurve waren schwieriger genau zu erhalten als die irgend einer anderen Gleichgewichtslinie. Dies ist bedingt durch die außerordentlich geringe Reaktionsgeschwindigkeit, die veranlaßt wird zum Teil durch die verhältnismäßig kleine Volumenänderung und die große Reaktionswärme. Dies verhindert jedoch

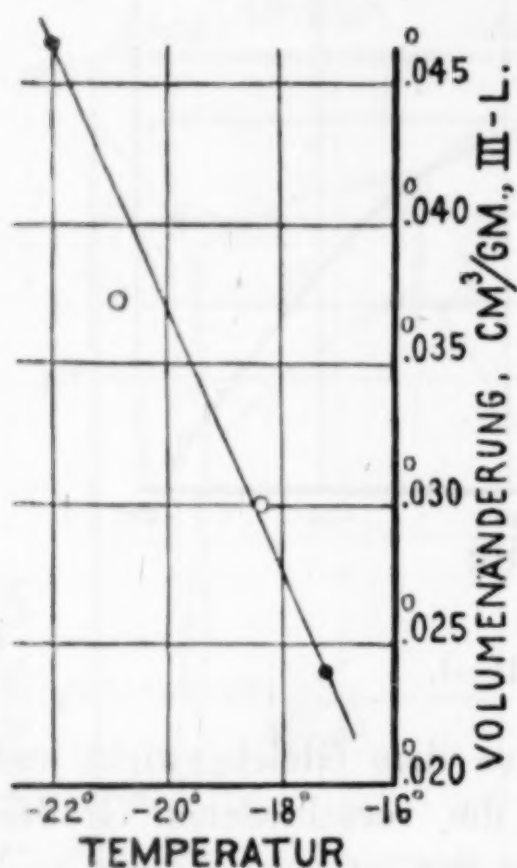


Fig. 12.

Volumenänderung bei Übergang von III in Flüssigkeit.

nicht eine ziemlich genaue Kenntnis der Eigenschaften der Kurve, da sie nur kurz ist — sie erstreckt sich nur über etwa 1500 kg — und an beiden Enden durch je einen Tripelpunkt begrenzt wird.

Fünf Punkte auf der Gleichgewichtslinie wurden erhalten und zwei auf der Kurve der Volumenänderungen. Diese sind in den Fig. 10 und 12 dargestellt. Die Gleichgewichtspunkte sind hinreichend zufriedenstellend. Die größte Schwierigkeit ergab sich bei den ΔV -Punkten. Diese sind offenbar unregelmäßig, aber mit den zwei anderen bekannten Punkten der Kurve — den Tripelpunkten — kann die Kurve nicht weit von der gezeichneten abweichen. Die Beziehung zwischen Temperatur und

Volumenänderung wurde als linear innerhalb der Versuchsfehler angenommen.

Drei Punkte auf dieser Gleichgewichtskurve sind auch von TAMMANN gefunden worden. Die Gestalt seiner Kurve stimmt mit der hier gefundenen innerhalb der Fehlergrenzen überein, aber die absoluten Druckwerte sind höher als die hier angegebenen, wie bereits auseinandergesetzt ist. TAMMANN teilt keine Werte für ΔV auf seiner Kurve mit.

Die Werte, die man aus diesen Kurven für ΔH und ΔE ableitete, sind in Tabelle 5 mitgeteilt. Sehr geringe Änderungen der Koordinaten der Punkte der Gleichgewichtskurve verursachen enorme Änderungen in den Werten der Neigungen und von ΔH . Wenn z. B. der obere Tripelpunkt von -17.2 auf -17.0° steigt, so ändert

Tabelle 5.

Latente Wärme usw. auf der Gleichgewichtskurve Eis III-Wasser.

Temp. in ° C	Druck kg/qcm	Δv ccm/g	dp/dt		$p \Delta V$ g-cal./g	ΔH g-cal./g	ΔE g-cal./g
			Direkt aus den Kurven	Korr.			
-22.0	2115	0.0466	180	186	2.31	50.9	48.6
-20.0	2510	0.0371	240	246	2.18	54.1	51.9
-18.5	2910	0.0301	326	320	2.05	57.4	55.4
-17.0	3530	0.0231	450	443	1.90	61.4	59.5

sich dadurch der berechnete Wert von ΔH von 94 zu 64. Der letztere ist als der richtigere betrachtet worden, da er sich mit den anderen Werten des Tripelpunktes kontrolliert, selbst wenn die V—L-Kurve etwas erhöht werden muß, um durch den Punkt zu gehen.

Die Umwandlung I—II.

Wir kehren nun zu der Kurve zurück, die die I—III-Kurve bei niederen Temperaturen trifft, nämlich der I—II-Kurve. Die Punkte dieser Kurve sind mit dem für niedere Temperaturen bestimmten Apparat ermittelt worden.

An die ganze Untersuchung bei niederen Temperaturen ging man mit dem Vorurteil heran, daß TAMMANN'S Angaben nicht richtig seien. Insbesondere glaubte man, daß die Existenz zweier verschiedener Eisformen II und III mit nur wenig verschiedenen Eigenschaften durch einen Versuchsfehler erklärt werden könnte. Dies Vorurteil wurde noch dadurch verstärkt, daß TAMMANN den Tripelpunkt I—II—III sowie einige Punkte auf der Schmelzkurve von II nicht finden konnte, wenngleich er diese Kurve überschritten haben mußte, falls sie vorhanden wäre. Daß er die Kurve II—L nicht finden konnte, war schwierig zu erklären, weil die Reaktion von fest zu flüssig immer eintritt, und in diesem Fall die begleitende Volumenänderung ziemlich hoch ist. Die vorläufige Untersuchung verstärkte noch den Eindruck, daß in TAMMANN'S Arbeit ein Fehler enthalten wäre. Sie zeigte entscheidend, daß eine Form des Eises, die von Eis III verschieden war, bei niederen Temperaturen mit Eis I sich im Gleichgewicht befindet, aber sie schien auch zu zeigen, daß dies nicht die von TAMMANN vermutete Form wäre. Die Punkte lagen alle auf derselben Kurve, die genau den Schnittpunkt der I—L- und der V—L-Kurven traf, wenn man beide in das Stabili-

tätsgebiet von III verlängerte. Es schien demnach zuerst, daß TAMMANN'S Eis II nichts als unser Eis V im instabilen Gebiet wäre.

Die ersten Bestimmungen wurden ausgeführt mit zwei verschiedenen Spulen, von denen die eine ein gut gealtertes, bei vielen Explosionen beschädigtes Exemplar war, während die andere ganz neu war. Nach mehrtägiger Arbeit erschienen diese Spulen verdächtig, und sie wurden kontrolliert, indem man mit ihnen die Gleichgewichtsdrucke auf anderen gut bekannten Kurven ermittelte. Sowohl auf der I—III- wie auf der III—V-Kurve gaben sie Resultate, die miteinander übereinstimmten, aber etwa 100 kg höher waren als die früheren Werte. Demnach schien kein Grund, zu zweifeln, daß beide Spulen fehlerhaft wären, und zwar infolge eines Zufalles in gleichem Maße. Dies brachte uns definitiv von dem Gedanken ab, daß das neue Eis unterkühltes Eis V wäre.

Die letzte Reihe Bestimmungen erfolgte mit einer anderen Spule, die verhältnismäßig neu, aber doch schon hinreichend gealtert war. Diese gab Ablesungen, die mit den früheren Werten auf den I—III- und II—V-Kurven übereinstimmten und lieferte dieselbe Gestalt für die Kurve, die man mit den beiden früheren Spulen erhalten hatte. Es scheint demnach kein Zweifel zu sein, daß dies die richtigen Werte sind.

Diese Form des Eises erhielt man durch Vermehrung des Druckes auf I bei niederen Temperaturen. Die verwendeten Temperaturen lagen zwischen -65° und -80° . Bei -80° ist es möglich, die Umwandlungskurve um mehr als 1000 kg zu überschreiten, bevor die Reaktion einsetzt. Selbst bei so großer Entfernung vom Gleichgewicht geht die Reaktion nur sehr langsam vor sich und scheint niemals vollständig zu werden. Die anderen Punkte der Kurve wurden erhalten durch regelmäßige Steigerung der Temperatur nach der niedrigsten. Man steigerte die Temperatur bis auf -23° , um den letzten Punkt zu erhalten. Die Reihe der auf diese Weise gefundenen Punkte liegt auf einer Kurve, die fast linear mit zunehmender Temperatur und zunehmendem Druck bis -35° verläuft, wo sie sich wendet und dann fast vertikal nach aufwärts geht. Dies bestätigt die von TAMMANN gefundene Kurvenform. Die von TAMMANN ermittelte Kurve schneidet seine I—III-Kurve. Als Grund gegen die Annahme, daß dieser Schnittpunkt ein wirklicher Tripelpunkt sei, führt TAMMANN die experimentelle Tatsache an, daß es möglich war, bei niederen Temperaturen mit II zu beginnen und der Gleichgewichtskurve entlang über die I—III-Kurve in das vermutete

Stabilitätsgebiet von III einzudringen, und dann in umgekehrter Richtung der ursprünglichen Kurve folgend wieder in das Gebiet von II zu gelangen, wo die Kurven I—III und I—II sicher verschieden sind. Diese scheinbar überraschende Möglichkeit wurde auch durch den direkten Versuch bestätigt. Die Punkte bei -40 und -53° auf der I—II-Kurve wurden getrennt durch Punkte bei -32.5 und -26.5° , die in dem vermuteten Stabilitätsgebiet von III liegen.

Das ganze Mysterium klärt sich jetzt auf durch die Gleichgewichtskurve II—III. Es sei gestattet, die Resultate über diese Kurve hier vorweg zu nehmen, in soweit sie erforderlich sind, die merkwürdigen, auf der Kurve I—II gefundenen Tatsachen zu erklären. In erster Linie stellt die Existenz der II—III-Kurve die Tatsache außer Frage, daß zwei Eisformen II und III vorhanden sind. Der Schnittpunkt der II—III-Kurve mit der I—II- und der I—III-Kurve liegt bei -35° , dem Tripelpunkt. Dies ist auch der Punkt, bei dem der Richtungswechsel der vermuteten I—II-Kurve gefunden wurde. Die absolute Regelmäßigkeit, mit der sich dieser Wendepunkt ergab, sowohl hier wie bei TAMMANN, ist durch die experimentelle Tatsache zu erklären, daß es unmöglich ist, II in bezug auf III zu überhitzen. Im Laufe dieser Versuche ist es niemals gelungen, das Eis II die kleinste Strecke in das Gebiet von III überzuführen; die Reaktion verläuft so unausbleiblich, wie die Umwandlung eines festen Stoffes in seine Schmelze, wenn er auf seinen Schmelzpunkt erhitzt wird. Überdies geht die Reaktion, wenn sie stattfindet, mit großer Geschwindigkeit vor sich, da die Temperaturen ziemlich hoch liegen. Die Umwandlung ist überdies von einer verhältnismäßig kleinen Volumenänderung begleitet. Und dies gibt offenbar die Erklärung dafür, daß die Kurve von TAMMANN übersehen worden ist. Die vermutete Kreuzung der beiden Kurven I—II und I—III, die TAMMANN fand, ist zu erklären durch geringe Fehler in den Druckmessungen. Der größte Unterschied zwischen den Kurven beträgt 30 kg. Dies ist der zweite Beweisgrund, der schon auf S. 408 angedeutet wurde, daß TAMMANNs absolute Druckmessungen Fehler enthalten können. Der Wendepunkt auf der Kurve, den TAMMANN fand, liegt bei derselben Temperatur -35° , die hier gefunden wurde. Die Unmöglichkeit, Eis II zu überhitzen, erklärt auch, daß TAMMANN nicht imstande war, Punkte der II—L-Kurve aufzufinden. Offenbar ist es unmöglich, diese zu erreichen; II scheint an allen Seiten von festen Phasen umgeben zu sein.

Das Verhalten von III in bezug auf II ist nicht die Umkehrung

des Verhaltens von II in bezug auf III. Es ist möglich, III beträchtlich in bezug auf II zu unterkühlen. Die Größe der möglichen Unterkühlung hängt von verschiedenen Faktoren ab. Einer der wichtigsten von diesen ist der Zeitraum, der verflissen ist, seitdem das Wasser vorher in Form von II gewesen ist. Es ist in der Tat wiederholt auf allen anderen Kurven, wie auch auf dieser besonderen Kurve festgestellt worden, daß es sehr viel leichter ist, irgendeine bestimmte Phase dann zu erhalten, nachdem sie einmal im Apparat

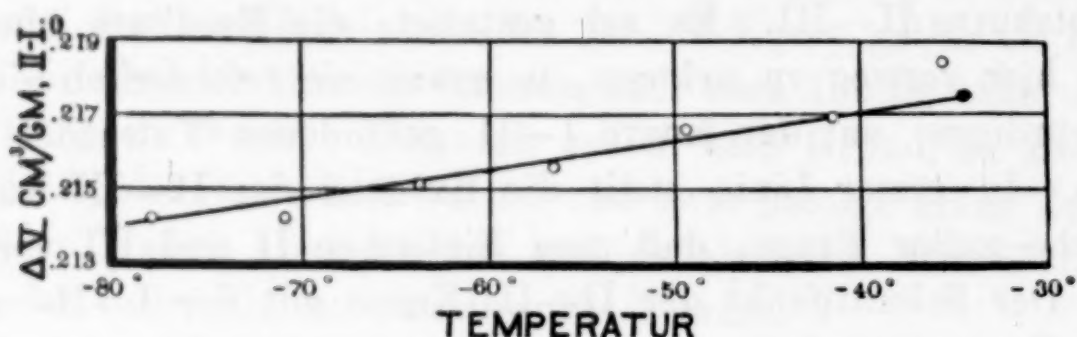


Fig. 13.

Volumenänderung beim Übergang von II in I.

vorhanden gewesen ist. So ist es möglich, III wenigstens bis -70° in bezug auf II zu unterkühlen, vorausgesetzt, daß II niemals gebildet worden war. Wenn aber II vorher aufgetreten ist, so verläuft die Reaktion von III zu II sehr wahrscheinlich, wenn man aus dem Gebiet von III in das von II übertritt. Dies erklärt, warum es möglich ist, sich aufwärts entlang der II—I-Kurve zu bewegen, dann zur I—III überzugehen und schließlich bei abnehmender Temperatur wieder auf die I—II-Kurve zu gelangen.

Die Punkte sind in Fig. 10 dargestellt. Diese Größen sind die Mittelwerte der Punkte, die man bei zunehmendem und abnehmendem Druck bei sehr nahe benachbarten Temperaturen erhielt. Innerhalb der Fehlergrenzen liegen die Punkte auf einer geraden Linie. Die beiden niedrigsten Punkte sind unregelmäßig wegen der außerordentlich geringen Reaktionsgeschwindigkeit. Es ist von Interesse, festzustellen, daß die in dieser Weise gezeichnete Linie gerade auf den absoluten Nullpunkt zuläuft, so daß bei dieser Temperatur der Gleichgewichtsdruck 0 würde. Wegen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit würde es wohl ganz ausgeschlossen sein, diese Vermutung experimentell zu bestätigen. — Abgesehen von dem konstanten Fehler im Druck, der bereits erwähnt wurde, hat die von TAMMANN gefundene Kurve ungefähr dieselbe Form wie die hier ermittelte. Diese Zahlen geben einen Abfall im Gleichgewichtsdruck von 360 kg zwischen -40 und -80° , während TAMMANN 340 kg

angibt. TAMMANN hat jedoch die Linie nicht gerade gezeichnet, sondern zieht es vor, sie etwas konkav zur Temperaturachse zu ziehen. Dies würde die Gleichgewichtstemperatur bei Atmosphärendruck etwas oberhalb des absoluten Nullpunktes verlegen.

Die nach der bereits beschriebenen Methode gefundenen Volumenänderungen sind graphisch in Fig. 13 dargestellt.

Die Änderung der Volumina erweist sich als linear mit der Temperatur (oder dem Druck) mit einem Maximalfehler von $\frac{1}{2}\%$. Nur ein Punkt bei -35.7° zeigt eine derartige Abweichung, während die mittlere Abweichung von der geraden Linie etwa $\frac{1}{8}\%$ beträgt.

TAMMANN führt drei Werte für die Volumenänderung an, die er als Übergänge I—II bezeichnet und zwei Werte für die Umwandlung I—III. Einer der vermuteten I—II-Werte liegt jedoch oberhalb -35° , so daß dieser nunmehr als der Kurve I—III angehörig betrachtet werden muß. Er findet für I—II bei -76° , 0.171 ccm/g und bei -55° 0.180 . Diese Zahlen sind beträchtlich viel niedriger als die hier gefundenen Werte. TAMMANN'S Ergebnisse stimmen mit den hier angeführten darin überein, daß sie eine Zunahme der Volumenänderung bei höheren Temperaturen zeigen, aber TAMMANN findet ein Verhältnis der Zunahme, das viermal so groß ist als das hier gefundene. In bezug auf seine Daten bemerkt TAMMANN, daß dieser Temperaturkoeffizient aller Wahrscheinlichkeit nach zu hoch ist. Sein Wert bei -33.5° für die vermutete Umwandlung I—II, tatsächlich aber für I—III, ist 0.193 ccm/g . Dies stimmt genau mit dem hier bei derselben Temperatur für die bekannte Umwandlung I—III gefundenen Wert und gibt einen anderen Beweisgrund aus TAMMANN'S eigenen Daten dafür, daß oberhalb -35° II freiwillig in III übergeht. TAMMANN'S Wert für die Umwandlung I—III bei -45° ist 0.192 und liefert einen Temperaturkoeffizienten vom umgekehrten Vorzeichen wie der hier gefundene. Die tatsächlichen Werte für die I—III-Umwandlung stimmen viel besser mit den hier gefundenen Werten als für die I—II-Umwandlung. Die jetzigen Werte für I—III sind 0.1904 bei -32.5° und 0.2005 bei -45° .

Die diesen beiden Kurven entnommenen Daten zur Berechnung von ΔH und ΔE sind in Tabelle 6 zusammengestellt. I gibt beim Übergang in II Wärme ab und nimmt Arbeit auf. Diese ist größer als die Wärme, so daß die innere Energie beim Übergang von I in II zunimmt.

Tabelle 6.

Latente Wärme usw. auf der Gleichgewichtskurve Eis I—II.

Temp. in ° C	Druck kg/qcm	Δv ccm/g	$\frac{dp}{dt}$	$p \Delta V$ g-cal./g	ΔH g-cal./g	ΔE g-cal./g
-75	1794	0.2146	8.35	9.02	-8.31	0.71
-65	1886	0.2154	8.35	9.52	-8.77	0.75
-55	1980	0.2162	8.35	10.03	-9.22	0.81
-45	2072	0.2170	8.35	10.54	-9.68	0.86
-35	2164	0.2177	8.35	11.06	-10.15	0.91

Die Umwandlung II—III.

Wie bereits angegeben, ist dies die Kurve, die TAMMANN übersehen hat, die aber thermodynamisch erforderlich ist. Ihre Auffindung stellt den wesentlichen Unterschied zwischen den beiden Eisformen II und III außer Frage. Die Änderung des Volumens auf dieser Linie ist sehr gering, so daß sie überhaupt leicht übersehen werden kann, was auch TAMMANN getan hat. Bei der Bestimmung dieser Gleichgewichtspunkte mußte eine abweichende Methode zur Verwendung kommen, die in der Umkehrung der üblichen Methode besteht. Gewöhnlich wurde die Kolbenverschiebung und damit der Druck bei konstanter Temperatur geändert. Eine Phasenumwandlung wird dann angezeigt durch die Änderung der Verschiebung bei konstantem Druck. Bei der hier benutzten modifizierten Arbeitsweise wird die Verschiebung konstant gehalten und die Temperatur geändert. Die entsprechende Druckänderung wird als Funktion der Temperatur aufgezeichnet. Eine Umwandlung der Phasen, die von einer geringen Volumenänderung begleitet ist, wird angezeigt durch eine Diskontinuität in der Richtung der Temperaturdrucklinie.

Während dieser Phasenänderung tritt bei jeder gegebenen Temperatur nur ein entsprechender Druck — der Gleichgewichtsdruck — auf, während bei der früheren Methode die Kolbenverschiebung irgendeinen Wert in einem erheblichen Bereich haben kann, die demselben Druck und derselben Temperatur entspricht. Die Volumenänderung ist so gering, daß das Diskontinuitätsintervall in der Richtung der Temperaturdrucklinie sich nur über 1° und 100 kg erstreckt. Die Methode war durchführbar 1. infolge der Kleinheit des Zylinders, wodurch das Temperaturgleichgewicht sehr schnell erreicht wurde, und 2. durch die bereits erwähnte Tatsache,

daß es unmöglich ist, Eis II in bezug auf III zu überhitzen. Wenn es notwendig gewesen wäre, II auch nur einen Grad zu überhitzen, um die Reaktion einzuleiten, so würde offenbar die Volumenänderung nicht ausgereicht haben, um den Druck automatisch zum Gleichgewichtswert zurückzuführen und die Reaktion würde vollständig verlaufen sein.

Die endgültig ermittelten Punkte, vier an der Zahl, sind in Fig. 10 dargestellt.

Die Kurve steigt mit zunehmenden Druck von niederen zu höheren Temperaturen und ist konvex nach oben; sie wird an beiden Enden durch Tripelpunkte begrenzt, am unteren Ende durch den Punkt I—II—III und am oberen Ende durch II—III—V. Diese Kurve ist neu; es sind keine älteren Zahlen vorhanden, mit denen sie verglichen werden könnte.

Die Bestimmungen der Volumenänderungen erfolgten gleichfalls mit einem etwas modifizierten Verfahren, und zwar war dies eine Abänderung der beim Auffinden der Punkte von I—II und I—III benutzten Methode, die in der Messung des Druckes als Funktion der Temperatur bei konstanter Kolbenlage bestand. Die Zeichnung (Fig. 14) illustriert hinreichend den beschriebenen Weg. Man ging aus von Punkt A mit der Phase II. Die annähernd vertikale Linie zeigt die Wege bei konstanter Kolbenstellung, auf denen Druck, Temperatur und Verschiebung alle bekannt sind. Die Umwandlungen II—III und II—V wurden gleichzeitig gemessen. Die gestrichelten Linien zeigen den Verbindungsweg, auf dem diese Werte nicht notwendig bekannt sein mußten. Das Ergebnis des Durchlaufens all dieser Wege besteht darin, daß man Kenntnis erhält von der Verschiebung, die jedem Druck und jeder Temperatur in den Stabilitätsgebieten von II, III oder V entspricht. Die Diskontinuität der Verschiebung auf den drei Gleichgewichtskurven kann unmittelbar gefunden werden und so die Volumenänderungen. Die Zeichnung führt die Unmöglichkeit vor Augen, die Form II in das Stabilitätsgebiet von III oder V überzuführen, aber gleichzeitig auch die Möglichkeit der Unterkühlung von III und V im Gebiet von II.

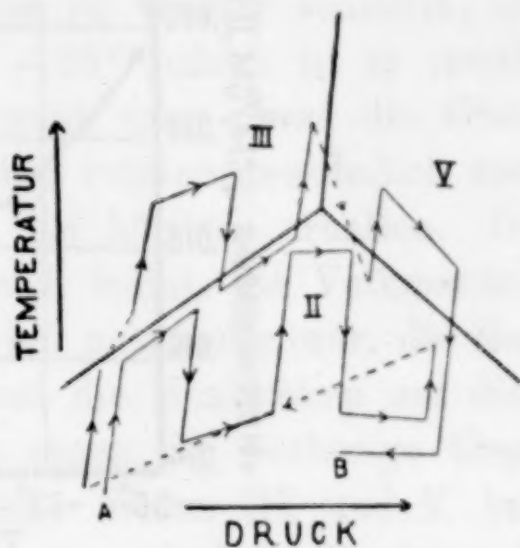


Fig. 14.

Kreisprozesse zum Auffinden der Volumenänderungen II—III u. II—V.

Die experimentellen Werte von ΔV , die so gefunden sind, werden in Fig. 15 dargestellt. Das wirkliche Volumen von II erweist sich kleiner als das von III. Die ΔV -Kurve ist konvex gegen die Temperaturachse, was ungewöhnlich ist.

Die Werte für ΔH und ΔE , die in der üblichen Weise abgeleitet wurden, sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Eis III gibt

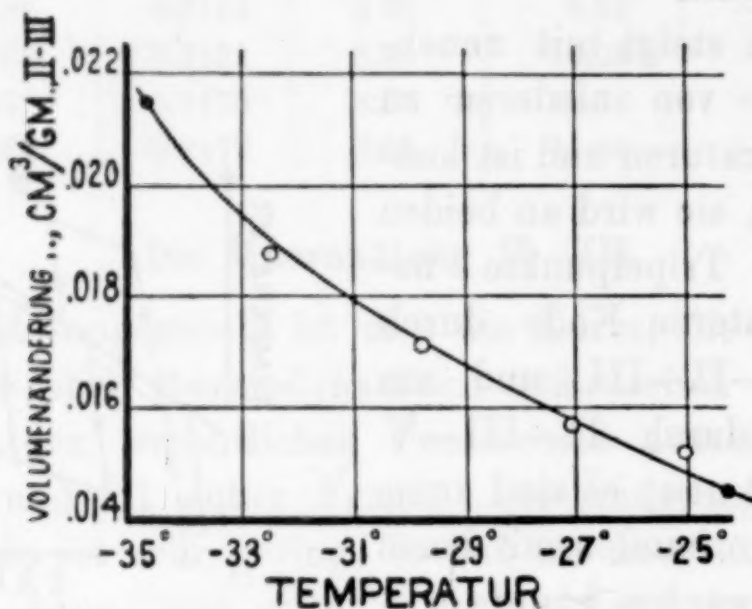


Fig. 15.

Volumenänderungen beim Übergang von II in III.

beim Übergang in II Wärme ab und absorbiert Arbeit; aber diese ist verhältnismäßig klein, so daß die innere Energie von II geringer ist als die von III.

Tabelle 7.

Latente Wärme usw. auf der Gleichgewichtskurve Eis II—III.

Temp. in ° C	Druck kg/qcm	ΔV ccm/g	dp/dt		$p \Delta V$ g-cal./g	ΔH g-cal./g	ΔE g-cal./g
			Direkt aus der Kurve	Korr.			
-34.0	2230	0.0206	100	107	-1.08	12.4	11.3
-31.0	2530	0.0179	125	130	-1.06	13.2	12.1
-28.0	2910	0.0164	152	154	-1.12	14.5	13.4
-25.0	3370	0.0148	184	189	-1.17	16.3	15.1

Hierdurch wird die Beschreibung der Gleichgewichtskurven der bisher bekannten Formen des Eises vervollständigt. Die letzte Linie war bisher nicht gefunden worden, und die übrigen zu beschreibenden Kurven beschäftigen sich entweder mit einer oder mit zwei der neuen bei höheren Drucken aufgefundenen Eisformen.

Die Umwandlung III—V.¹

Die Punkte dieser Kurve wurden gewöhnlich von oben erhalten, indem man aus dem Stabilitätsgebiet von V in das von III überging. Die Reaktion verläuft gewöhnlich nicht von selbst bei Temperaturen oberhalb -25° ; zwischen -25° und -18° ist es gewöhnlich möglich, den Druck auf V soweit zu reduzieren, daß man die V—L-Kurve erreicht, wo V vollständig zu Wasser schmilzt, ohne daß III aufgetreten wäre. Unterhalb -25° jedoch ist es ziemlich sicher, daß III sich aus V bildet, wenn man etwas die Gleichgewichtskurve überschreitet. Die Punkte wurden gewöhnlich zuerst bei niederen Temperaturen und dann bei höheren erhalten. Geht man in dieser Weise vor, so ist es auch leicht, die Volumenänderungen zu erhalten, wenngleich es hierbei notwendig war, die Reaktion vollständig verlaufen zu lassen, weil die Reaktionen auf dieser Kurve sich als besonders empfindlich gegen die vorherige Gegenwart der gewünschten Phase erwiesen. Wenn III und V beide kurz vorher vorhanden gewesen waren, so verlief die Reaktion fast unmittelbar nach beiden Richtungen bei irgendeiner Temperatur, wenn man über die Umwandlungskurve hinausging.

Es ist bereits bemerkt worden, daß es möglich ist, sowohl III wie V in das Stabilitätsgebiet von II überzuführen. Dementsprechend konnten wir die Verlängerung der instabilen Linie III—V in das Gebiet von II realisieren. Ein Punkt dieser Kurve ist bei -35° gefunden worden. Die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen III und V bei verschiedenen Temperaturen erweist sich als größer und auffallender als auf irgend einer der anderen Kurven. Am oberen Ende in der Nachbarschaft von -20° ist die Geschwindigkeit explosionsartig. Es ist möglich, den Kolben um einen Betrag, der fast der gesamten Volumenänderung entspricht, zurückzuziehen, ohne daß man überhaupt eine Änderung des Druckes bemerkt; so schnell erfolgt die Umwandlung. Bei -35° jedoch, also 15° niedriger, verläuft die Reaktion so langsam, daß völliges Gleichgewicht erst nach mehreren Stunden erreicht wird. Aus diesem Grunde machte man keinen Versuch, die Gleichgewichtskurve weiter nach unten zu verfolgen. Es ist offenbar, daß wir hier ganz andere Verhältnisse haben als bei dem Mechanismus, der die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit gewöhnlicher chemischer Reaktionen mit

¹ Wegen der Bezeichnung V anstatt IV für diese neue Eisform siehe S. 439.

der Temperatur bedingt. Für chemische Reaktionen ist der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeit fast durchweg 100% für 10°, ein Wert der außerordentlich viel niedriger ist als der hier gefundene.

Die Gleichgewichtspunkte sind in Fig. 10 dargestellt. Die Gleichgewichtslinie ist innerhalb der Fehlergrenzen eine Gerade. Der Anstieg liegt in derselben Richtung wie für die Kurve I—II, ist aber geringer. Es ist nicht möglich, daß diese Linie vor dem absoluten Nullpunkt endet.

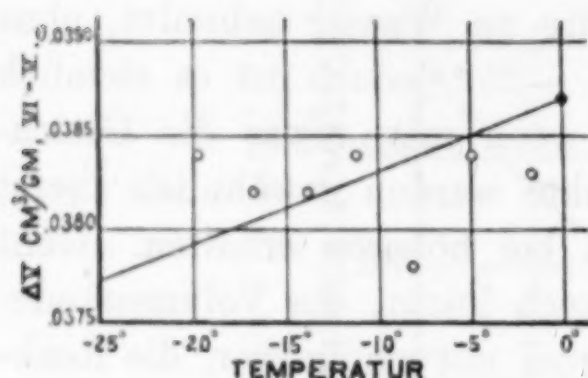


Fig. 16.

Volumenänderung beim Übergang von V in III.

Die Volumenänderungen — 4 Werte — sind in Fig. 16 dargestellt. Die Änderung ist konstant, soweit man aus den Punkten selbst sehen kann. Aber die besten Werte bei den Tripelpunkten würden eine geringe Abnahme dieses Volumens mit abnehmender Temperatur erfordern.

Die Werte von ΔH und ΔE , berechnet aus diesen Daten, sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Eis III gibt beim Übergang in V Wärme ab und nimmt Arbeit auf. Die Wärme ist sehr gering, viel kleiner als die Arbeit, so daß beim Übergang von III in V eine Zunahme der inneren Energie stattfindet.

Tabelle 8.

Latente Wärme usw. der Gleichgewichtskurve Eis III—V.

Temp. in ° C	Druck kg/qcm	ΔV ccm/g	$\frac{dp}{dt}$	$p \Delta V$ g-cal./g	ΔH g-cal./g	ΔE g cal./g
-35.0	3470	0.05446	2.75	4.43	-0.83	3.60
-30.0	3495	0.05454	2.75	4.46	-0.85	3.61
-25.0	3508	0.05461	2.75	4.49	-0.87	3.62
-20.0	3522	0.05469	2.75	4.51	-0.89	3.62

Die Umwandlung II—V.

Diese Kurve hat einige Eigenschaften der II—III-Kurve. Sie ist charakterisiert durch geringe Volumenänderung sowie durch die Tatsache, daß II unmittelbar in V übergeht, wenn die Temperatur sich über die Kurve erhebt. Die Bestimmungsmethode der Punkte war die gleiche wie für die II—III-Punkte. Dies war die letzte

aller festzulegenden Gleichgewichtskurven. Sie wurde bestimmt, nachdem man genügend Geschicklichkeit in der Handhabung des Verfahrens erlangt hatte, so daß es nur erforderlich war, die Punkte einmal aufzunehmen. Aus diesem Grunde wurde die Beobachtung, daß es möglich ist, Eis II in das Gebiet von V durch Erhitzen überzuführen, nicht durch so viele Versuche geprüft wie bei der entsprechenden Umwandlung von II in III; und deswegen ist sie nicht mit der gleichen Wahrscheinlichkeit durchaus richtig. Die Reaktionsgeschwindigkeit auf dieser Kurve fällt sehr viel geschwinder als auf der II—III-Kurve mit abnehmender Temperatur. Dies mag bei niederen Temperaturen dazu führen, daß es scheinbar möglich ist, II in das Gebiet von V zu bringen, selbst wenn die Reaktion

in der Tat vor sich gehen sollte. Diese geringe Geschwindigkeit der Reaktion erschwert die Bestimmung der Gleichgewichtspunkte bei niederen Temperaturen erheblich, und auch ohne dies ist die Bestimmung schwierig genug wegen der geringen Volumenänderung. Es würde wahrscheinlich nicht möglich sein, die Kurve zu sehr viel niedrigeren Temperaturen zu verfolgen, als hier geschehen ist. Um die Unterschiede im Verhalten der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur auf den Kurven II—III und II—V zum Teil zu erklären, ist zu bemerken, daß auf der letzteren bei abnehmender Temperatur der Druck zunimmt, wodurch an und für sich die Reaktionsgeschwindigkeit wegen der zunehmenden Zähigkeit vermindert wird, während auf der ersteren die verzögernde Wirkung der abnehmenden Temperatur ausgeglichen wird durch die Beschleunigung infolge des abnehmenden Druckes.

Die vier Gleichgewichtspunkte sind in Fig. 10 dargestellt. Sie liegen auf einer geraden Linie, die Temperatur steigt mit fallendem Druck.

Die Punkte der Volumenänderung, die man nach der bereits für die II—III-Kurve beschriebenen Methode erhielt, sind in Fig. 17 dargestellt. Die Änderung ist merklich konstant auf dieser Kurve.

Die Werte von ΔH und ΔE wurden aus diesen Daten berechnet und sind in Tabelle 9 zusammengestellt. Eis II absorbiert Wärme beim Übergang in V und ebenso Arbeit. Die innere Energie von V ist demnach größer als von II.

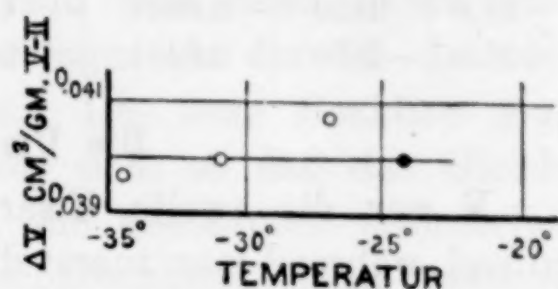


Fig. 17.

Volumenänderung beim Übergang von V in II.

Tabelle 9.

Latente Wärme usw. auf der Gleichgewichtskurve Eis II—V.

Temp. in °C	Druck kg/qcm	ΔV ccm/g	dp/dt		$p \Delta V$ g-cal./g	ΔH g-cal./g	ΔE g-cal./g
			direkt aus der Kurve	Korr.			
-34.0	4200	0.0401	75.6	68.4	3.95	12.4	16.4
-31.0	4010	0.0401	69.8	68.4	3.77	13.9	17.8
-28.0	3800	0.0401	62.4	68.4	3.57	15.1	18.7
-25.0	3570	0.0401	55.0	68.4	3.36	15.9	19.2

Die Umwandlung V—L.

V war die zweite Eisart, die man bei dieser Untersuchung auffand, während man zuerst die bei höheren Drucken stabile Form VI erhielt. Es scheint der Mühe wert zu sein, hier eine kurze Übersicht über die tatsächliche Reihenfolge der Versuche zu geben, da hierdurch der launische Charakter dieser Reaktionen beleuchtet wird. Eis V wurde zuerst gefunden bei -8° . Ein Versuch wurde ausgeführt über die Änderung des Volumens von Eis VI beim Schmelzen; der Druck nahm ab und hatte den Gleichgewichtsdruck überschritten; ein hinreichend großer Zeitraum war verflossen, so daß sich der Druck wieder automatisch auf den Gleichgewichtswert hätte einstellen können. Die Umwandlung in V erfolgte ohne Anzeichen. Glücklicherweise wurde eine Galvanometerablesung in diesem Augenblick gemacht, so daß man den ganzen Vorgang beobachten konnte. Es fand eine plötzliche Zunahme des Druckes statt, dem ein langsamer Fall nach dem Gleichgewichtswert VI—L folgte bis zu einem endgültigen stationären Wert, der mehrere 100 Atmosphären niedriger lag. Dieser zweite stationäre Druck hatte alle Eigenschaften eines neuen Gleichgewichtsdruckes, da er sich automatisch auf denselben Wert wieder einstellte, wenn man den Kolben zurückzog. Nach hinreichendem Herausziehen des Kolbens fiel der Druck in normaler Weise. Die Erklärung, wie sie sich jetzt mit Hilfe des vollständigen Diagrammes ergibt, liegt darin, daß Eis VI bei -8° instabil war. Es war zum Teil geschmolzen als es sich plötzlich in V unter Zunahme von Volumen und Druck umwandelte. Die Form V war jetzt neben Wasser abseits von der Gleichgewichtskurve. Das Wasser erstarrte zu V unter Abnahme des Druckes, bis die Gleichgewichtslinie V—L erreicht war. Damals jedoch nahm man diese Erklärung nur zögernd an. Man hatte zu jener Zeit noch keine Erfahrung über die hohen Reaktionsgeschwindigkeiten,

die zwischen festen Stoffen möglich sind. Nach diesen Ablesungen ließ man den Druck bei 2000 kg über Nacht, während die Temperatur allmählich stieg.

Am folgenden Morgen führte man einen weiteren Versuch bei -6° aus. Die Flüssigkeit erstarrte bei -6° zu VI vollkommen gleichmäßig, ohne eine Spur von V. Der Druck wurde beträchtlich über den Gleichgewichtswert bei -6° erhöht und dann wieder erniedrigt. Auf dem Wege abwärts fand man einen neuen Umwandlungspunkt bei Drucken die höher lagen als der VI—L- oder der vermuteten V—L-Kurve zukamen. Die neue Reaktion ging mit ungewöhnlicher Geschwindigkeit vor sich, so daß das Gleichgewicht in einer Zeit erreicht wurde, die gewöhnlich erforderlich war zur Erzielung des Temperaturgleichgewichtes. Beim weiteren Abnehmen des Druckes wurde die Kurve VI ohne Zwischenfall überschritten, aber ein neuer Gleichgewichtsdruck fand sich tiefer auf der Verlängerung der wahrscheinlichen V—L-Kurve vom vorhergehenden Tage. Es bot sich die Erklärung, daß der obere Umwandlungspunkt der V—VI-Kurve, der untere der V—L-Kurve angehörte. Einige kleine Unregelmäßigkeiten in den Zahlen machten es wünschenswert, den Apparat nach dieser Reihe auseinanderzunehmen. Während dieser Versuche war das Wasser in einer Glashülle eingeschlossen, da dieser Versuch zu jener Reihe gehörte, durch die nach Möglichkeit irgend eine Wirkung der übertragenden Flüssigkeit auf das Wasser festgestellt werden sollte. Es fand sich, daß die Glashülle, zerbrochen war, offenbar infolge der Reaktion zwischen zwei festen Phasen mit plötzlicher Zunahme des Volumens.

Als demnächst der Apparat wieder zusammengestellt wurde, benutzte man keine Glashülle sondern brachte das Wasser direkt in eine Kupferhülle. Mit diesem Apparat konnte keinerlei Andeutung der neuen Phase V gefunden werden. Es wurden Messungen ausgeführt über das Gleichgewicht und die Volumenänderung von VI—L bis herab zu Temperaturen von -20° . Niedrigere Temperaturen konnten nicht leicht erreicht werden wegen der Störungen in den Calciumchlorid-Kühlvorrichtungen. Man verließ dann einige Monate diese Versuche und beendigte inzwischen die Daten, die für die Abhandlung über das Quecksilber erforderlich waren.

Als man den Gegenstand wieder aufnahm, war der einzige erkennbare Unterschied zwischen den beiden Versuchsreihen, von denen die eine Eis V lieferte und die andere nicht, daß bei jener das Wasser mit Glas in Berührung war. Der Apparat wurde nun

wieder aufgebaut und zwar derart, daß Splitter von Jenaer Glas in das Wasser gebracht wurden, welches selbst sich in einer Kupferhülle befand. Der erste Versuch bei -10° war erfolgreich. Der Druck wurde erhöht über die VI—L-Linie, die Reaktion VI—L hatte begonnen und der Gleichgewichtsdruck war erreicht, als die Phase V auftrat und VI verdrängte. Kurz, lediglich der Zusatz oder die Fortnahme der Glasmasse schien der entscheidende Faktor zu sein. Wenn man mit VI in dem unterkühlten Gebiet zu arbeiten wünschte, ließ man das Glas fort, wünschte man Eis V zu bekommen, so setzte man Glas zu. Selbst dann erfolgte das Erscheinen von V unter überraschenden Umständen. Es bildete sich niemals direkt aus dem Wasser sondern stets in Gegenwart der Phase VI. Überdies trat V vorzugsweise dann auf, wenn Eis VI, Wasser und Glas nebeneinander vorhanden waren entweder bei zunehmendem oder bei abnehmendem Druck. Die Leichtigkeit, mit der V das Eis VI ersetzen konnte, war die Quelle mancher Unzuträglichkeiten. Einmal war die Arbeit eines Tages verloren, weil V sich gebildet hatte ohne bemerkt worden zu sein. Eis V kann sich jedoch direkt aus festem VI bilden, wie oben beschrieben ist. Alles dies trifft nur zu für das anfängliche Auftreten von V, da es, wie bereits auseinandergesetzt wurde, sehr viel leichter ist, diese Form hervorzubringen, wenn sie einmal aufgetreten war. Es war möglich, Eis V direkt aus der Flüssigkeit zu erhalten, wenn es kurz vorher dagewesen ist.

Diese Bemerkungen über das Auftreten von V gelten nur für Temperaturen oberhalb -25° . Bei niederen Temperaturen kann V zur Abscheidung gebracht werden aus den festen Phasen III oder II ohne Gegenwart von Glas. In jedem Falle war V von allen festen Formen am schwierigsten zu erhalten; der einzige sichere Weg führte über II, was eine Abkühlung des Apparates auf -60° bedingte.

Die tatsächlichen Bestimmungen der Punkte der V—L-Kurve erfolgten mit dem Apparat für mittlere Temperaturen, die wie gewöhnlich mit einem Thermostaten konstant gehalten wurden. Die Gleichgewichtspunkte sind in Fig. 18 dargestellt. Diese Punkte erhielt man bei vielen Gelegenheiten mit verschiedenen Druckmeßspulen und mit fast allen möglichen Kombinationen aller jemals für diesen allgemeinen Apparat benutzten einzelnen Apparatenteile, die nach und nach ersetzt wurden, wenn sie durch Explosion zerstört worden waren. Die gegebene Kurve erstreckt sich bis -21.4° in das Stabilitätsgebiet von III. Es ist jedoch bekannt, daß man die

Kurve bis -25° verlängern kann. Bei einer Gelegenheit wurde hier ein Punkt gefunden, aber er ist wegen mangelnder Temperaturkontrolle nicht genau genug, daß man ihn einzeichnen könnte.

Das Verhalten des oberen Endes der V—L-Kurve ist genau entgegengesetzt dem des unteren Endes. Es erwies sich als unmöglich, die Gleichgewichtskurve von V und L das geringste Stück in das Stabilitätsgebiet von VI zu verlängern, da V immer freiwillig

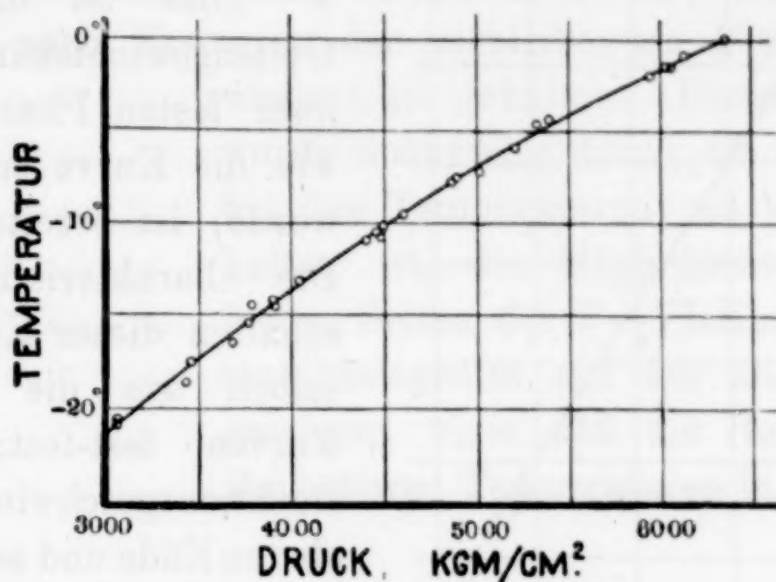


Fig. 18.

Erstarrungskurve V—L.

in VI übergang. Man versuchte dies verschiedene Male. Die Reaktion findet statt, selbst wenn man nur 1° in das Gebiet von VI eingedrungen ist.

Fig. 19 zeigt die Werte der Volumenänderung beim Schmelzen von V. Innerhalb der Fehlergrenzen ist die Beziehung zwischen Temperatur und Volumenänderung linear. Das untere Ende der Kurve ist etwa 1% höher als durch die Punkte selbst gefordert würde. Dies wurde notwendig durch die Bedingungen des kritischen Punktes.

Tabelle 10.

Latente Wärme usw. auf der Gleichgewichtskurve Eis V—Wasser.

Temp. in $^{\circ}\text{C}$	Druck kg/qcm	ΔV ccm/g	dp/dt		$p \Delta V$ g-cal./g	ΔH g-cal./g	ΔE g-cal./g
			direkt aus der Kurve	Korr.			
-20.0	3140	0.0828	123	123	-6.10	60.5	54.4
-15.0	3800	0.0754	140	139	-6.72	63.4	56.7
-10.0	4510	0.0679	160	157	-7.18	65.9	58.7
- 5.0	5440	0.0603	184	180	-7.69	68.1	60.4
- 0.0	6360	0.0527	210	208	-7.85	70.0	62.2

Die Werte von ΔH und ΔE , die man aus diesen Daten ermittelte, sind in Tabelle 10 zusammengestellt. Wasser gibt beim Übergang in V Wärme ab und nimmt Arbeit auf. Die Arbeit ist sehr viel geringer als die Wärme, so daß die innere Energie von V kleiner ist als die der Flüssigkeit.

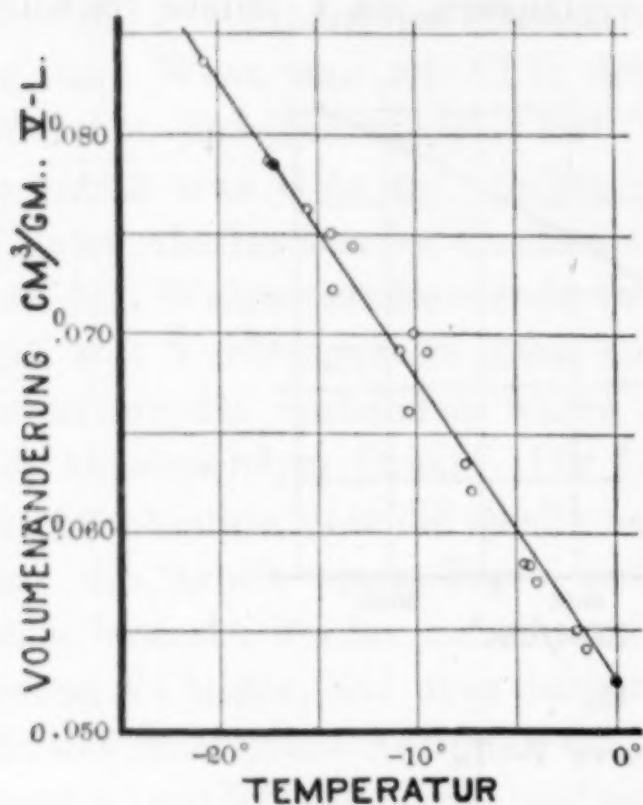


Fig. 19.

Volumenänderung beim Schmelzen von V.

Die Umwandlung V—VI.

Dies ist die letzte der Gleichgewichtskurven zwischen zwei festen Phasen. Die Art, wie die Kurve zuerst gefunden wurde, ist bereits beschrieben. Die charakteristischen Eigenschaften dieser Kurve sind dieselben wie die der anderen Kurven fest-fest; sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeit am oberen Ende und außerordentlich verringerte Reaktionsgeschwindigkeit am unteren Ende. Die Verlangsamung der Reaktion war so groß, daß die Bestimmung der Punkte unter -25° nicht durchführbar war. Anor-

male Resultate, die man ein- oder zweimal erhielt, sind zu erklären durch die geringe Reaktionsgeschwindigkeit. Die Anomalie ergibt das Auftreten von zwei Umwandlungspunkten. Die Erklärung ist wahrscheinlich folgende: Die Reaktion der Umwandlung von VI in V beginnt am oberen Ende der Stahlhülle. Sie erfolgt unter Zunahme des Volumens, so daß die Schicht von neuem Eis V den Rest von altem Eis VI darunter schützend bedecken kann. Diese Schutzschicht kann ziemlich erhebliche Beanspruchung bei diesem hohen Druck und der niedrigen Temperatur vertragen, so daß Änderungen des hydrostatischen Druckes das Nest von Eis VI darunter nicht eher erreichen, bis der Druck soweit vermindert ist, wie der Stärke von Eis V entspricht. Eine ganz ähnliche Wirkung war bei -25° auf der III—V-Kurve gefunden worden. Beim Aufsuchen dieser Punkte kam der reguläre Apparat für mittlere Temperaturen zur Anwendung. Einige Geschicklichkeit in der Handhabung war notwendig, um die Kurve überhaupt zu erreichen. Das Verfahren bestand darin, daß

man von Wasser, das mit Glassplittern versetzt war, ausging und bei einer Temperatur zwischen -10° und -20° den Druck erhöhte. Bei genügender Überschreitung der VI—L-Kurve schied sich VI ab. Nach einer kleinen Weile trat dann V auf. Bei den ersten Anzeichen seiner Entstehung, die sich durch Erhöhung des Druckes zu erkennen gab, wurde der Druck so schnell wie möglich vergrößert in wenigen Sekunden bis zu der V—VI-Kurve, wo die automatische Volumenänderung hinreichend war, um den Gleichgewichtsdruck nach Erstarren der verbleibenden Flüssigkeitsmasse

wieder zu erhalten. Diese Arbeitsweise wurde notwendig durch die Tatsache, daß bei den Temperaturen, wo V leicht zu erhalten ist, die Möglichkeit vorliegt, von beiden Seiten der V—VI-Kurve in das Instabilitätsgebiet auf der anderen Seite zu gelangen, ohne daß die Reaktion abläuft. Bei höheren Temperaturen in größerer Nähe

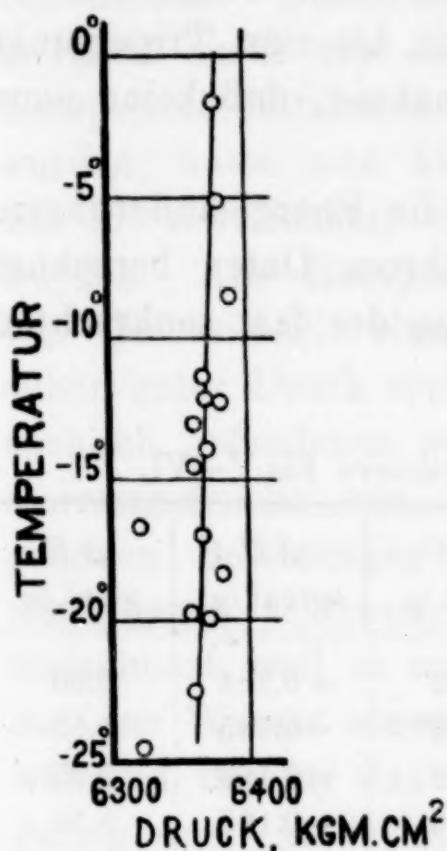


Fig. 20.

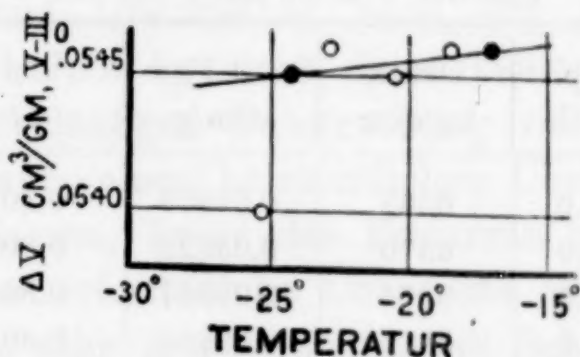


Fig. 21.

Gleichgewichtskurve V—VI. Volumenänderung beim Übergang von VI in V.

des Tripelpunktes ist es nicht möglich, V soweit in das Gebiet von VI überzuführen, entsprechend der bereits erwähnten Tatsache, daß beim Tripelpunkt selbst V überhaupt nicht in das Gebiet von VI gebracht werden kann.

Die Drucke und Temperaturen des Gleichgewichtes sind in Fig. 20 dargestellt. Die Gleichgewichtslinie verläuft fast bei konstantem Druck, aber es ist eine nicht zu übersehende, wenn auch geringe Zunahme des Druckes bei höheren Temperaturen vorhanden. Innerhalb der Fehlergrenzen ist die Gleichgewichtslinie eine Gerade.

Die Punkte der Volumenänderungen, die man nach der gewöhnlichen Methode der Beobachtung der Kolbenverschiebungen bei konstanter Temperatur erhielt, sind in Fig. 21 in sehr stark ver-

größtem Maßstabe dargestellt. Innerhalb der Fehlergrenzen ist die Beziehung zwischen ΔV und der Temperatur linear. Die Änderung wird bei niederen Temperaturen geringer, wie zu erwarten war.

Der anfangs erwähnte fehlende Tripelpunkt ist offenbar gegeben durch den Schnitt der Linie V—VI mit der Linie II—V. Dieser Punkt liegt offenbar bei etwa -65° und 6300 kg. Jedenfalls wird die Reaktionsgeschwindigkeit bei dieser Temperatur und diesem Druck so gering sein, daß keine Aussicht vorhanden ist, ihn zu erreichen. Die fehlende Gleichgewichtskurve, die von diesem Punkt ausgeht, ist offenbar II—VI. Die Aussicht, diese realisieren zu können, ist noch geringer als die Möglichkeit, bis zum Tripelpunkt zu gelangen, natürlich immer unter der Annahme, daß keine neue Form von Eis auftritt.

Die Werte für die latente Wärme und die Energieänderungen, die in der üblichen Weise aus den angeführten Daten berechnet wurden, sind in Tabelle 11 angegeben. Wegen des fast senkrechten

Tabelle 11.

Latente Wärme usw. auf der Gleichgewichtskurve Eis V—VI.

Temp. in $^\circ\text{C}$	Druck kg/qcm	ΔV ccm/g	$\frac{dp}{dt}$	$p \Delta V$ g-cal./g	ΔH g-cal./g	ΔE g-cal./g
-20.0	6365	0.03809	0.80	5.682	-0.181	5.50
-15.0	6370	0.03828	0.80	5.716	-0.185	5.53
-10.0	6374	0.03847	0.80	5.748	-0.190	5.55
- 5.0	6377	0.03866	0.80	5.779	-0.195	5.58
0.0	6381	0.03886	0.80	5.812	-0.199	5.61

Verlaufes der Gleichgewichtskurve ist die latente Wärme fast verschwindend gering. Eis V gibt beim Übergang in VI Wärme ab, aber absorbiert Arbeit. Die Wärme ist im Verhältnis zur Arbeit fast zu vernachlässigen, so daß die innere Energie von VI fast um den Betrag dieser Arbeit größer ist als die von V.

Die Umwandlung VI—L.

Diese Form des Eises wurde zuerst bei der vorliegenden Untersuchung aufgefunden; sie hat mehr Aufmerksamkeit erfordert als irgend eine der anderen Formen. Sie wurde untersucht über einen Druckbereich von mehr als 16000 kg, der fast dreimal so groß ist wie der Druckbereich aller anderen Modifikationen zusammen. Soweit man sehen kann, ist dies die letzte der festen Formen.

Dieses Eis zeigt in seinem Verhalten Eigentümlichkeiten, die von den Eigenschaften der anderen Formen abweichen und die besonders bedeutungsvoll sind für die Theorie des festen und flüssigen Zustandes. In der Tat ist dies die einzige Modifikation, die über einen hinreichend großen Druckbereich stabil ist, um Andeutungen dafür zu geben, was bei noch höheren noch nicht erreichten Drucken zu erwarten ist.

Die Art und Weise wie diese Eisform im Laufe der Messungen der Kompressibilität gefunden wurde, ist bereits in der Einleitung beschrieben. Das Auftreten dieses Eises machte sich einfach bemerkbar durch eine unregelmäßige Störung am oberen Ende der Kompressibilitätskurve. Zur Zeit, wo diese Störungen gefunden wurden, hatte man kein großes Vertrauen zu der Erklärung, daß sie in Wirklichkeit durch Erstarren des Wassers hervorgerufen wurden. Alle Kompressibilitätsmessungen erfolgten in Gegenwart von Quecksilber. Nun war bereits gefunden worden, daß Quecksilber unter Druck erstarrt, und zwar unter Drucken, die den tatsächlich gefundenen sehr nahe liegen. Bei 0° z. B. sind die Erstarrungsdrucke von Wasser und Quecksilber nach der letzten genauen Bestimmung 6400 und 7600 kg, und diese beiden Umwandlungen schienen bei der vorläufigen Untersuchung viel enger benachbart, weil es notwendig war, einen beträchtlichen Überdruck auf das Wasser einwirken zu lassen, bevor das Erstarren begann, während der für das Quecksilber erforderliche Überdruck nur sehr gering war. Es ist richtig, daß sehr große quantitative Schwierigkeiten sich ergaben für die Vermutung, daß der beobachtete Effekt auf das Erstarren von Quecksilber zurückzuführen sei. Aber schon die Nachbarschaft des Erstarrungspunktes von Quecksilber brachte ein beunruhigendes Gefühl hervor.

Um definitiv die durch die Nachbarschaft des Erstarrungspunktes von Quecksilber bedingte Möglichkeit von Komplikationen auszuschließen, wurde die Versuchsanordnung so getroffen, daß kein Quecksilber vorhanden war. Es war dies der bereits in der Einleitung kurz erwähnte Versuch über die elektrolytische Leitfähigkeit von Wasser. Das Wasser wurde in eine Umhüllung von Stahl oder Glas gebracht und das Leitvermögen zwischen zwei konzentrischen Messingzylindern gemessen, die an einen Propfen aus Isoliermaterial befestigt und im Wasser aufgehängt waren. Die Druckkammer war mit Kerosin gefüllt, durch das der Druck direkt auf das Wasser übertragen wurde. Es befand sich kein Quecksilber im

Apparat. Das Wasser war nicht absolut rein, sondern es kam gewöhnliches Leitungswasser zur Verwendung, das für diesen Zweck ein genügendes Leitvermögen besaß. In einem Fall wurde destilliertes Wasser mit $\frac{1}{10}\%$ Chlorwasserstoff angewendet. Der Widerstand wurde bestimmt nach KOHLRAUSCH mit Brücke und Telephon in der üblichen Weise. Bei hohen Drucken traten unverkennbare Anzeichen einer Änderung auf. Der elektrolytische Widerstand nahm zuerst mit steigendem Druck ab, ging durch ein flaches Minimum, stieg langsam und dann sehr schnell auf den mehrfachen Betrag seines früheren Wertes; die Geschwindigkeit des Anstieges war derartig, daß sie fast einer Diskontinuität entsprach. Der beim plötzlichen Anstieg vorhandene Druck wurde als Erstarrungsdruck genommen, da es natürlich war anzunehmen, daß der feste Stoff keine Leitfähigkeit besäße. Der Umwandlungsdruck wurde auf diese Weise bei verschiedenen Temperaturen festgestellt. Im ganzen wurden drei Reihen Ablesungen mit verschiedenen Formen des Apparates ausgeführt, und zwar die letzte 6 Monate nach der ersten. Da bei der letzten Bestimmung bereits festgestellt war, daß der eintretende Effekt nicht vom Quecksilber abhängt, so wurde das Wasser in ein Glas mit Quecksilberverschluß eingefüllt, wodurch die Absorption von Verunreinigungen aus dem Kerosin erfolgreich verhindert wurde. Die drei Bestimmungsreihen gaben vollständig übereinstimmende Ergebnisse. Eine kurze Mitteilung über die Existenz einer neuen Form des Eises, die durch diese Versuche bewiesen wurde, ist in der *Physical Review* 31, 1910, S. 606 erschienen.

Die in dieser Weise gefundene Umwandlungskurve gibt nicht alle Daten, die erforderlich sind zur vollständigen Feststellung aller für die Umwandlung in Frage kommenden Größen. Eine vollständige Aufklärung könnte thermodynamisch erhalten werden, wenn es möglich wäre, auch die bei der Umwandlung auftretende Volumenänderung zu messen. Dies schien auf den ersten Blick nicht ganz sicher zu sein. TAMMANN hat derartige Messungen bis zu 2000 kg ausgeführt, aber er konnte wegen des Auftretens von Lecken nicht weiter kommen. Tatsächlich mußte wegen dieses Lecks auch bei 2000 kg eine Korrektur angebracht werden, die überdies dadurch möglichst gering gemacht wurde, daß man ein schweres Öl, z. B. Kastoröl, anwandte. Bei der vorliegenden Untersuchung war es erforderlich, auf vielfach so hohe Drucke zu gehen, da selbst bei 0° der Gleichgewichtsdruck 6400 kg ist. Die Schwierigkeit wurde überdies vermehrt durch die Notwendigkeit, ein sehr leichtes und

bewegliches Öl zur Übertragung des Druckes zu verwenden, da Kastoröl unter solchen Drucken, wie sie hier in Frage kommen, absolut fest wird. Es war demnach ein wirklicher Fortschritt, als man fand, daß die bei diesen Versuchen mit hohem Druck benutzte Packung bei Anwendung für diesen Zweck sich als ganz zufriedenstellend erwies. Man kann damit so leicht bewegliche Flüssigkeiten wie Äther, Schwefelkohlenstoff, Pentan oder Quecksilber absolut leckfrei bis zu den höchsten erreichbaren Drucken abschließen. Messungen der Volumenänderung sind bis 15500 kg ausgeführt worden, und diese Grenze war durch die Nachgiebigkeit der Stahlzylinder, nicht aber durch Fehler der Packung gegeben. Die Ablesungen, die man am Kolben erhielt, stimmten bis auf einige Tausendstel Zoll überein. Die einzigste Störung, die man an der Packung wahrnahm, war eine schwache Abnutzung durch Abscheuern wegen der ungeheuren Reibung. Diese Wirkung war störend nur bei einem großen Druckbereich, während bei der begrenzten Bewegung des Kolbens beim Erstarren oder Schmelzen der Einfluß zu vernachlässigen war.

Ein Teil der vorläufigen Untersuchung bestand auch in dem Nachweis, daß die Erstarrung mit hinreichender Schärfe eintrat, um zuverlässige Messungen für die Volumenänderungen zu geben. Die Gegenwart einer Verunreinigung im Wasser wird sich zeigen durch eine Abrundung der Ecken der Schmelzkurve, sowie durch eine Änderung des Gleichgewichtsdruckes mit den relativen Mengen des vorhandenen flüssigen und festen Stoffes. Fig. 22, die willkürlich aus den früheren Messungen entnommen ist, zeigt die Schärfe des Erstarrens und demnach das Fehlen von Verunreinigungen. Da die Frage nach der Gegenwart von Verunreinigungen einmal erledigt war, wurde gewöhnlich bei den meisten folgenden Messungen nur ein Wert für den Gleichgewichtsdruck ermittelt, der einem Gemisch von $\frac{1}{3}$ — $\frac{2}{3}$ Flüssigkeit entsprach.

Die Gleichgewichtspunkte, welche man nach der Volumenänderungsmethode erhielt, waren übereinstimmend, niedriger als die Umwandlungspunkte, die man nach der Methode der Widerstands-

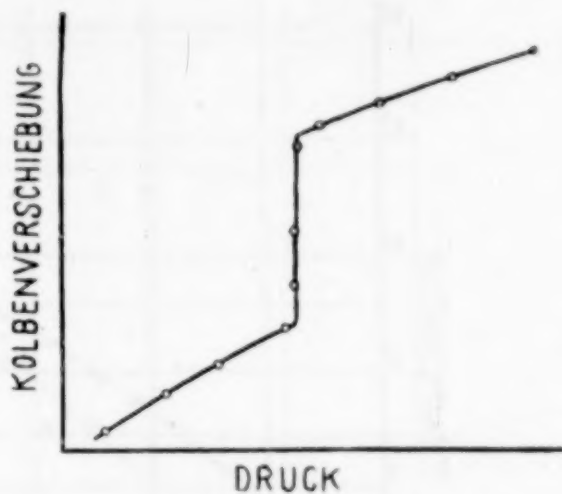


Fig. 22.

Zeigt die scharfe Volumenänderung beim Erstarren.

änderung fand. Es kann jedoch keine Frage sein, daß die nach der Volumenmethode ermittelten Punkte richtig sind. Die Ursache der Abweichung liegt wahrscheinlich in der Bildung eines eutektischen Gemisches von Eis und Salz. Dies wurde noch wahrscheinlicher gemacht durch andere Versuche.

Die Punkte der VI—L-Kurve erhielt man mit zwei verschiedenen Apparaten. Die Punkte zwischen -20° und $+20^{\circ}$ fand man mit dem bereits beschriebenen Apparat für mittlere Temperaturen.

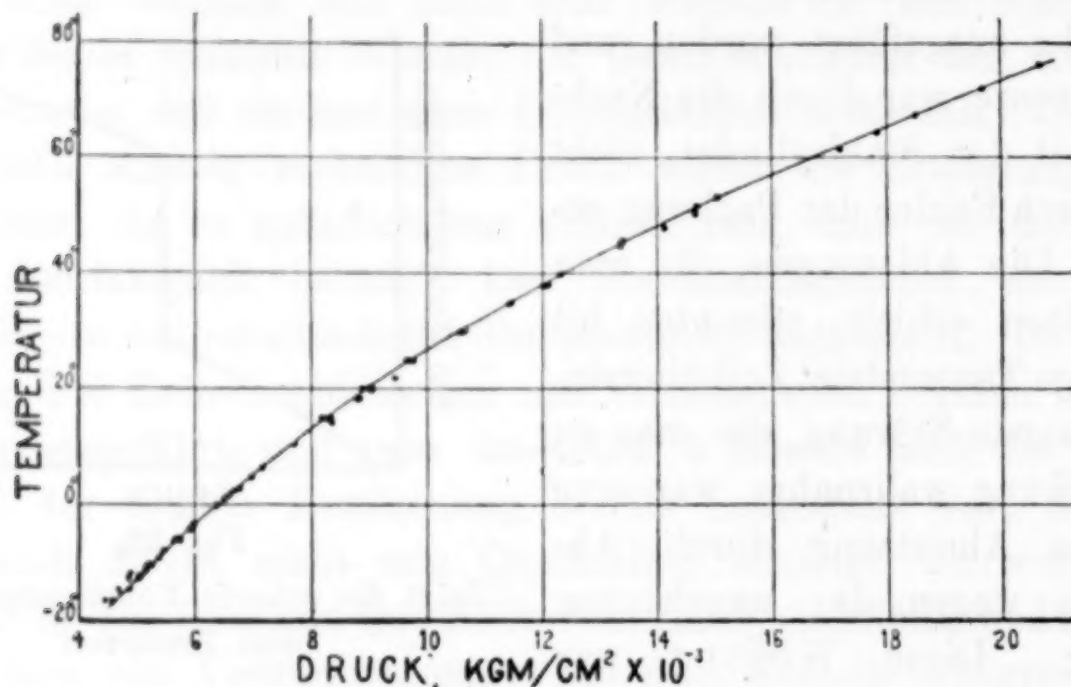


Fig. 23.

Erstarrungslinien VI—L.

Für die höheren Drucke bis zu 20500 kg kam eine andere Form zur Anwendung, die einfach aus einem einzigen Zylinder bestand. Bei dieser Form ist keine Korrektur erforderlich für die thermische Ausdehnung der übertragenden Flüssigkeit. Diese Messungen bis zu den höchsten Drucken wurden ausgeführt, nachdem alle anderen beendet waren. Man erwartete mit Sicherheit eine neue Form von Eis zu finden, was aber nicht der Fall war.

Die Gleichgewichtspunkte sind in Fig. 23 dargestellt. Für die Feststellung der Punkte dieser Kurve sind verschiedenartigere Apparate verwendet worden als für irgendwelche anderen Punkte. Auf dieser Kurve z. B. wurde die Prüfung ausgeführt über die Möglichkeit einer Einwirkung zwischen Wasser und den damit in Berührung befindlichen Substanzen. Das Wasser befand sich in Gefäßen aus Stahl, Kupfer oder Glas und stand in Berührung mit Kerosin, Gasolin, oder Quecksilber. Es konnte bei keiner dieser verschiedenen Formen des Apparates eine Abweichung in den

Gleichgewichtsdrucken festgestellt werden. Fig. 22 zeigt die Kolbenverschiebung gegen den Druck für einen der Punkte dieser Kurve. Die Ecken der Kurven sind selten stärker abgerundet als hier. Die Druckmessungen auf dieser Kurve erfolgten mit sechs verschiedenen Manganinspulen.

Fig. 23 zeigt, daß die Gleichgewichtslinie vollkommen glatt verläuft, ohne irgendwelche Besonderheit von der niedrigsten Tempe-

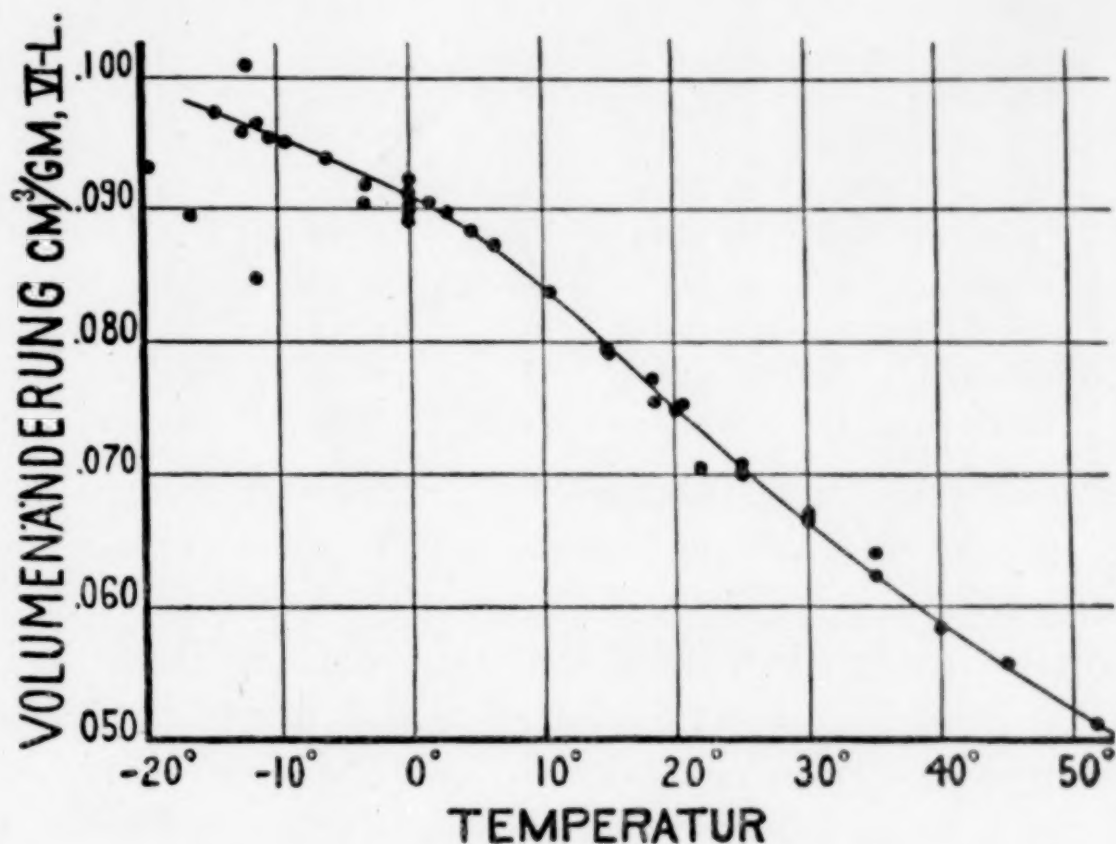


Fig. 24.

Volumenänderung beim Schmelzen von VI.

ratur des unterkühlten Gebietes -17° bis zu den höchsten Temperaturen und Drucken $+76^{\circ}$ und 20500 kg. Die Kurve ist konvex nach oben wie alle anderen Kurven des Gleichgewichtes zwischen der Flüssigkeit und den anderen festen Formen des Wassers. Beachtung verdienen die fünf schlecht liegenden Punkte, die sich am unteren Ende von der Gleichgewichtskurve entfernen.

Die Volumenänderungen sind graphisch in Fig. 24 dargestellt. Der Wendepunkt dieser Kurve ist besonders bemerkenswert. Er besitzt eine theoretische Bedeutung, von der später die Rede sein wird.

Die Werte von ΔH und ΔE , die man in der gewöhnlichen Weise fand, sind in der Tabelle 12 zusammengestellt. Der Wendepunkt auf diesen beiden Kurven (s. Figg. 26—27) ist von besonderem Interesse. Beim Übergang von Wasser in Eis VI wird Wärme ab-

Tabelle 12.

Latente Wärme usw. auf der Gleichgewichtskurve Eis VI—Wasser.

Temp. in ° C	Druck kg/ccm	ΔV ccm/g	dp/dt		$p \Delta V$ g-cal./g	ΔH g-cal./g	ΔE g-cal./g
			aus d. Kurve	Korr.			
-15.0	4790	0.0980	100.5	99.6	10.99	59.0	48.0
-10.0	5280	960	106.2	106.5	11.87	63.0	51.1
-5.0	5810	938	112.4	113.8	12.77	67.1	54.3
0.0	6360	916	118.8	120.0	13.66	70.4	56.7
+5.0	7000	884	125.1	125.8	14.51	72.5	58.0
10.0	7640	844	132.0	132.7	15.13	74.4	59.3
15.0	8310	793	140.0	140.0	15.56	75.5	59.9
20.0	9000	751	148.3	148.5	15.84	76.6	60.8
30.0	10590	663	167.3	167.3	16.45	78.8	62.3
40.0	12390	590	189.0	188.7	17.14	81.7	64.6
50.0	14430	523	213.7	215.4	17.69	85.3	67.6
60.0	16690	477	243.0	242.9	18.68	90.5	71.8

gegeben und Arbeit aufgenommen. Die Arbeit ist geringer als die Wärme, so daß die innere Energie von VI geringer ist als die der Flüssigkeit.

Hiermit ist die Mitteilung der tatsächlichen Daten beendet. Die Punkte wurden getrennt bestimmt, so daß die zu einer Gleichgewichtskurve gehörigen von denen einer anderen Kurve unabhängig sind. Aber die Kurven, die man durch die Punkte zieht, besonders die für die latente Wärme und die Volumenänderung sind nicht in allen Fällen die besten Kurven durch die Punkte, die zu dieser Gleichgewichtskurve gehören; sie sind beeinflußt worden durch das Verhalten der beiden benachbarten Kurven, die damit im Tripelpunkt zusammentreffen. Eine Besprechung der Art wie diese Daten an den Tripelpunkten richtig gestellt wurden, scheint erforderlich zu sein.

Die Tripelpunkte.

Die Gleichgewichtskurven selbst waren in allen Fällen, mit einer Ausnahme, genau genug, so daß sich die drei Kurven natürlich, ohne den geringsten Zwang trafen. Die eine Ausnahme ist das untere Ende der V—L-Kurve, die bereits erwähnt wurde, wo es notwendig schien das untere Ende um 0.2° zu erhöhen. Selbst diese so etwas verschobene Kurve ist nicht wirklich unverträglich mit den Daten. Die Werte der Koordinaten der Tripelpunkte sind in Tabelle 13 zusammengestellt.

Tabelle 13.

Koordinaten und Volumenänderungen in den Tripelpunkten.

Punkt	Temp. ° C	Druck kg/qcm	ΔV ccm/g		
III-L-I	-22.0	2115	III-L 0.0466 (461)	L-I 0.1352	III-I 0.1818 (0.1823)
II-III-I	-34.7	2170	II-III 0.0215 (208)	III-I 0.1963 (0.1958)	II-I 0.2178
V-III-L	-17.0	3530	V-III 0.0547	III-L 0.0241	V-L 0.0788
V-II-III	-24.3	3510	V-II 0.0401 (408)	II-III 0.0145	V-III 0.0546
VI-V-L	+0.16	6380	VI-V 0.0389 (388)	V-L 0.0527 (522)	VI-L 0.0916

Bei der Auswahl der besten Werte für die Volumenänderungen wurde das größte Gewicht derjenigen Kurve beigelegt, die die am besten untereinander übereinstimmenden Zahlen umfaßte. Die Werte der beiden anderen Kurven wurden dann so berichtigt, daß sie mit dem geringst möglichen Zwang widerspruchslose Resultate ergaben. Die vollen Einzelheiten des Verfahrens sind in der Tabelle gezeigt, die die Endwerte und — in Klammern — die Werte der einzelnen Kurven vor der Berichtigung enthält. Die Zeichen sind so gewählt, daß die Volumenänderung eine Zunahme darstellt, wenn die Reaktion in der Richtung verläuft, wie man die Zeichen liest. Bei jedem Punkt ist die Summe der beiden kleineren Änderungen gleich der der größeren.

Eine Berichtigung war notwendig in 7 von den 13 möglichen Fällen. Die mittlere Berichtigung betrug etwa 5 Teile auf 10000, im Maximum 7 auf 10000 vom ursprünglichen Volumen. Die Punkte auf der III—L-Kurve waren, wie bereits auseinandergesetzt, so schwierig zu erhalten, daß der ganze Lauf dieser Kurve in starkem Maße bestimmt wurde durch das Verhalten der beiden Tripelpunkte an ihren Enden.

Bei den Werten für die latente Wärme und die Änderung der inneren Energie war mehr Spielraum für verschiedene Auffassungen über die beste Art, die Berichtigung vorzunehmen. Die latente Wärme, die durch den Ausdruck $\Delta H = T \Delta V \frac{dp}{dt}$ gegeben ist, hängt von der bereits festgestellten Änderung des Volumens und der Neigung der Gleichgewichtskurve ab. Diese wurde graphisch aus der Gleichgewichtskurve bestimmt. Hier liegt die Möglichkeit für beträchtliche Fehler vor, und im Werte von ΔH können leicht verhältnismäßig große Änderungen erhalten werden durch sehr geringe Erhöhung oder Erniedrigung der Gleichgewichtskurve, die in allen

Fällen, mit Ausnahme des bei III—L erwähnten, zu klein sind, um eine merkliche Änderung der Koordinaten des Tripelpunktes zu bedingen. Auf den Gleichgewichtskurven: fest-fest, die fast senkrecht verlaufen, ist die latente Wärme gewöhnlich so klein, daß sie nur einen sehr geringen Einfluß auf die Berichtigung hat. Es war jedoch möglich, diese latente Wärme mit einem ziemlichen Grade von Genauigkeit zu bestimmen und so wurde hier die Berichtigung unterlassen, während man die anderen Werte derartig korrigierte, daß sie nicht zu Widersprüchen führten.

Tabelle 14.

Latente Wärme und innere Energie in den Tripelpunkten.

Punkt	ΔH g-cal. / g (erste Zeile)						ΔE g-cal. / g (zweite Zeile)					
III—L—I	III—L	{	50.9	L—I	{	-56.1	III—I	{	-5.2			
			48.6			-62.8			-14.2			
II—III—I	II—III	{	12.3	III—I	{	-2.2	II—I	{	10.1			
			11.2			-12.2			-1.0			
V—III—L	V—III	{	0.9	III—L	{	61.4	V—L	{	62.3			
			-3.6			59.5			55.9			
V—II—III	V—II	{	-16.0	II—III	{	16.9	V—III	{	0.9			
			-19.3			15.7			-3.6			
VI—V—L	VI—V	{	0.2	V—L	{	70.1	VI—L	{	70.3			
			-5.6			62.4			56.8			

Offenbar werden die Werte für die innere Energie, wenn die Zahlen für die latente Wärme in geeigneter Weise berichtigt sind, auch wieder widerspruchlos sein, weil sie sich von den Werten für die latente Wärme nur durch Größen unterscheiden, die aus der Volumenänderung abgeleitet sind, die ja ihrerseits in den Tripelpunkten bereits übereinstimmen.

Die bereits unter den einzelnen Gleichgewichtskurven mitgeteilten Tabellen ermöglichen eine Schätzung der Größe der notwendigen Korrekturen. Zwei Werte sind in den Tabellen enthalten für $\frac{dp}{dt}$ einerseits und ΔH andererseits. Der erste Wert von $\frac{dp}{dt}$ wurde direkt erhalten durch graphische Konstruktion aus den Gleichgewichtskurven, und aus diesem ersten Wert wurde ΔH direkt Punkt für Punkt berechnet. Der Endwert für ΔH ist der aus der glatten Kurve entnommene Wert, die so gezogen ist, daß sie in den Tripelpunkten die richtige Lage hat. Aus diesem Endwert von ΔH wurde

der Endwert von $\frac{dp}{dt}$ berechnet und in der Spalte der Endwerte zusammengestellt. Tabelle 14 enthält die Werte von ΔH bei den Tripelpunkten. Die Symbole sind so gewählt, daß Wärme absorbiert wird, wenn die Reaktion in der Richtung verläuft, in der man die Symbole liest. So ist die Wärmetönung I—L angegeben als 79.8. Dies bedeutet, daß Wärme absorbiert wird, wenn Eis I in Wasser übergeht.

Die Änderungen der inneren Energie in den Tripelpunkten sind gleichfalls in Tabelle 14 zusammengestellt. Das positive Zeichen bedeutet, daß die Reaktion in der angegebenen Richtung unter Zunahme der inneren Energie verläuft.

An das Diagramm lassen sich verschiedene interessante Betrachtungen anknüpfen, die zu den angeführten Daten nicht in direkter Beziehung stehen. Es sind dies die Fragen nach unserer Kenntnis darüber, ob diese Formen tatsächlich fest sind, nach der Möglichkeit anderer Formen des Eises sowie nach der Möglichkeit der Existenz irgend einer Form außerhalb ihres Stabilitätsgebietes und schließlich die Frage nach der Reaktionsgeschwindigkeit.

Sind die verschiedenen Formen wirklich fest?

Bei der mitgeteilten Untersuchung ist dies die erste Frage, die sich von selbst bietet. Der experimentelle Befund geht nur soweit, daß eine diskontinuierliche Änderung des Volumens stattfindet; die neuen Modifikationen konnten nicht beobachtet werden; es ist unmöglich, den Druck aufzuheben und sie dann zu prüfen, weil sie instabil werden; wodurch sind wir dann berechtigt anzunehmen, daß es sich um feste und nicht um flüssige Stoffe handelt? Ein direkter Beweis für diesen Punkt ist durch unsere Untersuchung nicht gegeben worden; die Unwahrscheinlichkeit, daß etwas anderes als feste Stoffe auftreten, scheint so groß, daß es überflüssig ist, eine besondere Anordnung von Apparaten herzustellen, um den direkten Beweis zu geben. Dies war ohne Zweifel nicht notwendig, da TAMMANN bereits direkt gezeigt hat, daß II und III fest sind. Der schlagendste Beweis von TAMMANN liegt für Eis III vor. TAMMANN kühlte einen Stahlzylinder mit Eis III auf die Temperatur der flüssigen Luft ab, hob dann den Druck auf, nahm das Eis III heraus und prüfte es. Die Temperatur war so niedrig, daß die Umwandlung von III in I nicht unmittelbar erfolgte. III war fest und

verwandelte sich allmählich in Eis I unter bedeutender Zunahme des Volumens. Bei einem anderen Versuch setzte TAMMANN einen elektrischen Kontaktgeber in das Wasser. Die Erstarrung zu einem festen Körper wurde sowohl für III wie für II dadurch nachgewiesen, daß dieser Apparat nicht mehr arbeitete.

Daß VI und V gleichfalls fest sind, wird durch zwei Beweisgründe wahrscheinlich gemacht. In erster Linie sind die Reaktionen zwischen V und III und zwischen V und VI genau gleich denen, zwischen I und III und I und II. Es ist kein Irrtum möglich über den Unterschied zwischen einer Reaktion fest-fest und flüssig-fest. 2. Wenn die Reaktion VI—V unter Volumenzunahme erfolgt, kann das einschließende Gefäß — sei es nun eine Glashülle oder ein ziemlich schwerer Metallzylinder — leicht zerstört werden. Bei dieser Reaktion hat V das größere Volumen; es muß demnach fest sein und wahrscheinlich ist dies auch für VI der Fall.

Die möglichen Kristallformen der verschiedenen Modifikationen scheinen der direkten Beobachtung unzugänglich zu sein. Es würde möglich sein, Fenster in den Apparat einzusetzen und alle Formen zu betrachten. Hierdurch aber würde wahrscheinlich keinerlei weitere Aufklärung erzielt werden. Bei verschiedenen Gelegenheiten öffnete man den Apparat und entfernte den Zylinder von Eis I, das sich unter Druck gebildet hatte. Dies war immer eine vollkommen strukturlose durchscheinende Masse, die keinerlei Aufklärung über ihre Kristalleigenschaften geben konnte.

Andere mögliche Formen des Eises.

In einer neueren Untersuchung hat TAMMANN¹ die wahrscheinliche Existenz einer vierten Form des Eises festgestellt, die in ihren Eigenschaften dem gewöhnlichen Eis sehr ähnlich ist. Der Beweis hierfür war sehr schwach. Geringe Abweichungen auf der Gleichgewichtskurve I—L konnten dadurch erklärt werden; ebenfalls eine momentane Druckerhöhung bei einer Gelegenheit, nachdem der dem Schmelzen entsprechende Druckabfall begonnen hatte. Sieben weitere Versuche TAMMANNs, denselben Effekt wieder zu erzielen, schlugen fehl. Es ist offenbar, daß die Unregelmäßigkeiten auf der I—L-Kurve auf Fehler im Druck zurückgeführt werden können; ein neues Manometer, welches TAMMANN benutzte, gab Werte, die 50 kg tiefer lagen als die früheren, und wir haben bereits gesehen, daß die

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 72 (1910), 609.

Kreuzung der Kurven I—III und I—II, welche TAMMANN fand, auf Fehler im Druck zurückgeführt werden müssen. Schließlich gibt TAMMANN an, daß Eis IV sich abscheiden kann aus Wasser, welches bis auf -7° abgekühlt ist. Die Tatsache, daß es sich um eine abweichende Form handelt, wurde dadurch erwiesen, daß man das so gebildete Eis in ein Dilatometer brachte und langsam erwärmte. Bei -2° fand eine plötzliche Zunahme des Volumens von etwa $\frac{1}{10}\%$ statt, der ein reguläres Wachsen des Volumens und Schmelzen bei 0° folgte. Das Eis IV scheint demnach ein etwas geringeres Volumen als Eis I zu besitzen. Bei diesem Versuch scheint nicht genügend Aufmerksamkeit darauf verwendet worden zu sein, daß möglicherweise im Eis innere Spannungen vorhanden waren. Es scheint verständlich, daß das Wasser, wenn es plötzlich bei -7° gefriert, so erstarrt, daß eine kleine Volumenkompression stattfindet. Bei Zunahme der Temperatur wird die Spannung aufgehoben, wenn das Eis in der Nähe des Schmelzpunktes weich wird. Diese Erweichung des Eises nahe beim Schmelzpunkt ist durch Versuche nachgewiesen. Bei hohen Drucken ist es unzweifelhaft richtig, daß innere Spannungen Anomalien erzeugen können, wie man bei wenigstens zwei Gelegenheiten fand.

Ganz abgesehen von den Versuchen TAMMANNs jedoch existieren unabhängige experimentelle Beweise für die Möglichkeit des Auftretens von zwei Eisformen, die in der Dichte um $\frac{1}{10}\%$ abweichen, also um den Betrag, den TAMMANN gefunden hat. Zwei neuere Forscher, NICHOLS¹ und VINCENT,² sowie verschiedene ältere Beobachter haben gefunden, daß Eis eine Dichte besitzen kann, die dem einen von zwei verschiedenen Werten entspricht. Aber die neueste Untersuchung von LEDUC legt den Gedanken nahe, daß die Unterschiede möglicherweise zurückzuführen sind auf gelöste Luft.

Die Frage ist bisher unentschieden, jedoch liegt die Wahrscheinlichkeit vor, daß das betreffende Eis nicht existiert. Da jedoch die Möglichkeit des Existenznachweises noch offen ist, wurde die Nummer IV nach TAMMANN für diese Form reserviert, und die erste der beiden neuen Formen, die in dieser Arbeit beschrieben wurden, bezeichnete man mit V.

Abgesehen von diesen Tatsachen erschienen von Zeit zu Zeit Notizen über Eisformen, die einem anderen Kristallsystem als dem

¹ *Phys. Rev.* 8, Jan. 1899.

² l. c.

hexagonalen angehören. Es handelte sich gewöhnlich um natürliches Eis, das im hohen Norden intensiver Kälte ausgesetzt war. Keine dieser Angaben scheint jedoch bisher bestätigt zu sein.

Im Laufe der vorliegenden Untersuchung erhielt man den Beweis für die Möglichkeit der Existenz einer anderen Form unter hohem Druck. Es ist wahrscheinlich, daß die fünf abweichenden Punkte, die man am unteren Ende der VI—L-Kurve fand, auf die Gegenwart einer Eisform zurückzuführen sind, die nicht VI ist. Diese Punkte erhielt man bei zwei verschiedenen Gelegenheiten, die mehr als 2 Monate auseinanderlagen. Alle Gleichgewichtspunkte, die jemals erhalten waren, sind in das Diagramm eingezeichnet, mit Ausnahme einiger weniger, bei denen die Temperaturbestimmung mangelhaft war. Nirgends liegen irgendwelche Punkte so weit von der Kurve entfernt wie diese fünf. Es ist kaum wahrscheinlich, daß die fünf schlechtesten Punkte alle an derselben Stelle zusammentreffen, besonders da alle übereinstimmend auf einer neuen Kurve liegen. Die Wahrscheinlichkeit, daß es sich hier um eine neue Form des Eises handelt, wird verstärkt durch die Volumenänderung, die man bei drei von diesen Punkten ermittelte. Diese Punkte sind in Fig. 24 bei den Volumenänderungen VI—L dargestellt. Sie liegen weit unterhalb der glatten Kurve, weiter als selbst die unregelmäßigsten der entfernten Punkte, und wiederum finden sie sich übereinstimmend auf einer anderen Kurve. Die Wahrscheinlichkeit, daß es sich hier um eine neue Form des Eises handelt, ist demnach sehr groß. Diese Form — wenn sie existiert — ist in der angegebenen Gegend instabil, indem dort V die stabile Form ist. Ob diese neue Form überhaupt ein Stabilitätsgebiet besitzt, ist noch fraglich; notwendig ist dies nicht.

Ob noch weitere andere bei den höchsten Drucken stabile Formen vorhanden sind, ist natürlich rein Sache der Vermutung. Keine Widersprüche wurden jemals gefunden, die in irgendeiner Weise die Existenz einer anderen Modifikation in der untersuchten Gegend nahe legen. Das beobachtete Stabilitätsgebiet von Eis VI ist fast fünfmal ausgedehnter als das irgendeiner der anderen Modifikationen. Überdies ist der Verlauf der Erstarrungskurve und der Kurve der Volumenänderungen derart, daß man beide Kurven ohne Schwierigkeit bis zu unbegrenzten Drucken und Temperaturen ausdehnen könnte. VI scheint in jedem Falle geeignet, eine endgültige Modifikation zu sein.

In diesem Zusammenhang sind einige Worte erforderlich über

die Möglichkeit, neue Formen vorauszusagen. Natürlich ist wohl bekannt, daß eine derartige Möglichkeit aus den Gleichungen der Thermodynamik allein nicht abgeleitet werden kann; das Existenzgebiet einer Form kann unbegrenzt nach beiden Richtungen ausgedehnt werden, ohne daß man zu thermodynamischen Widersprüchen gelangt. Aber jeder Stoff befriedigt nicht nur die identischen Beziehungen der Thermodynamik, sondern auch seine eigene charakteristische Gleichung. Diese ist bestimmt durch den besonderen inneren Mechanismus der fraglichen Substanz. Es scheint a priori möglich, daß die Annäherung einer neuen Form angekündigt wird durch eine Änderung im Mechanismus, die ihren Einfluß auf die charakteristische Gleichung ausüben muß. Eine derartige Wirkung ist bisher aber noch nicht bemerkt worden. Eine Substanz kann über die Grenzlinie hinaus in das instabile Gebiet geführt werden, ohne daß eine merkliche Änderung in der Kompressibilität oder der Ausdehnung — den beiden Größen, die die charakteristische Gleichung bestimmen — eintritt; und auf einer Gleichgewichtslinie wirft die Nachbarschaft eines Tripelpunktes nicht ihre Schatten voraus durch eine Änderung in der Richtung der Gleichgewichts- oder der Volumenänderungslinie oder der Kurven von latenter Wärme und innerer Energie. Aus den Daten, die in dieser Arbeit mitgeteilt sind, scheint auf keine Weise eine derartige Voraussage möglich. Nichtsdestoweniger bleibt die Überzeugung, daß man, wenn eine vollkommene Beschreibung des inneren Mechanismus vorhanden wäre, in der Lage sein müßte, ein Kriterium für mögliche Stabilität anderer Konfigurationen aufzufinden. Welche weiteren Daten sind erforderlich um eine hinreichende Kenntnis von dem Mechanismus zu liefern? Diese Frage ist für die Forschung von Interesse.

Unterkühlung und Überhitzung.

Die Tatsachen, die diese Punkte berühren, sind fast alle gelegentlich im Laufe der Einzelbeschreibung der Versuche erwähnt worden. Wenngleich keine Beobachtungen über die Möglichkeit der Unterkühlung oder Überhitzung für eben diesen Zweck besonders angestellt worden sind, so sind doch die gelegentlich gesammelten Beobachtungen fast so zahlreich, wie alle anderen Beobachtungen zusammengenommen. Der Effekt kam natürlich zur Beobachtung bei jeder Messung einer Volumenänderung und häufig auch bei anderen Gelegenheiten.

Zuerst mögen die festen Phasen zur Besprechung kommen. Es hat sich als möglich erwiesen, fast über jede der Grenzkurven in das Instabilitätsgebiet auf der anderen Seite zu gelangen. I ist gefunden worden im Gebiet von III und II, II in dem von I (bei niederen Temperaturen), III fand sich im Gebiet von I, II und V, V in dem von III, II und VI, und VI endlich in dem von V. Die einzige Überschreitung dieser Art, die sich als nicht möglich erwies, ist die von II in das Gebiet von III oder V. Diese Reaktion verlief immer unmittelbar beim Eindringen um ganz geringe Beträge in das benachbarte Gebiet. Für die anderen Reaktionen konnten keine festen Grenzen aufgestellt werden bis zu denen ein Überschreiten der Grenzkurve möglich war. Dieser Betrag hängt von Größe und Gestalt des Gefäßes, von dem Material, das sich mit dem Eis in Berührung befindet, sowie von Zeit und von unkontrollierbaren Faktoren ab. Im allgemeinen jedoch wurden die Grenzen bei hohen Temperaturen enger, wie zu erwarten war.

Für den Übergang von den festen Stoffen zur Flüssigkeit sind die hier gesammelten Erfahrungen nur eine Bestätigung der sonst gefundenen Tatsachen: es ist unmöglich, eine kristallisierte Phase in bezug auf die Flüssigkeit zu überhitzen. Gute Gründe hierfür sind bisher nicht angegeben worden; aber es haben sich auch keine Ausnahmen gefunden, so daß man diese Regel als ein Naturgesetz betrachtet. Man sollte denken, daß wenn je Aussicht dazu sein sollte, eine Ausnahme hiervon aufzufinden, dann diese Aussicht bei unseren Versuchen vorhanden wäre, wo die Stoffe durch den hohen Druck zähe geworden sind, und wo die Reaktion unter Zunahme des Volumens gegen den Druck verläuft, wobei sie beträchtliche äußere Arbeit leistet.

Andererseits ist es außerordentlich leicht, die Flüssigkeit in bezug auf eine der vier Phasen, die das Flüssigkeitsgebiet begrenzen, zu unterkühlen. In der Tat ist es oft schwierig, die Reaktion: flüssig-fest in Gang zu bringen, und gelegentlich sind dazu Überdrucke von 1500—2000 kg erforderlich. Die Größe der Überdrucke oder der Unterkühlung, die erforderlich sind, um die Reaktion einzuleiten, werden wiederum von Zufälligkeiten bedingt. Auf der VI—L-Kurve jedoch, wo das größte Gebiet der Beobachtung offen stand, schien im allgemeinen bei hohen Drucken die Tendenz zur Unterkühlung zu wachsen.

Infolge der Möglichkeit, eine Phase in das Gebiet einer anderen überzuführen, gelingt es, einige der Gleichgewichtskurven über den

Tripelpunkt hinaus in das Instabilitätsgebiet zu verlängern, so daß man Gleichgewichtspunkte zwischen zwei instabilen Phasen verwirklichen kann. Die Gleichgewichtslinien, die in dieser Weise ausgedehnt worden sind: I—L in das Gebiet von II, III—L in das Gebiet von I (von TAMMANN, nicht bei der vorliegenden Untersuchung), III—L in das Gebiet von V, I—III in das Gebiet von II, III—V in das Gebiet von II und VI—L in das Gebiet von V. Es mag auch möglich sein, die Kurve II—III in das Gebiet von I auszudehnen, wenngleich dies nicht versucht worden ist. Die einzigen Kurven, bei denen es experimentell unmöglich war, eine derartige Verlängerung vorzunehmen, waren II—III ins Gebiet von V, II—V ins Gebiet von III und V—L ins Gebiet von VI. Es ergibt sich keine naheliegende Verallgemeinerung über die Möglichkeit der Verlängerung dieser Kurven; alles scheint von dem besonderen Charakter der fraglichen Substanz abzuhängen. Es erwies sich nicht als möglich, zwei dieser Kurven so weit in ein Instabilitätsgebiet zu verlängern, daß ein Tripelpunkt zwischen drei instabilen Phasen erreicht wurde. Auch wurde die dritte instabile Kurve, die von diesem instabilen Tripelpunkt ausging, niemals gefunden. Diese dritte Kurve würde überhaupt kein Stabilitätsgebiet besitzen. Die stärkste Annäherung an den Fall fand sich bei den Verlängerungen von III—L und VI—L. Es wurde kein besonderer Versuch gemacht, solch einen instabilen Tripelpunkt zu realisieren, da dies mit beträchtlichen Schwierigkeiten verbunden gewesen wäre. Aber es scheint kein Grund vorhanden zu sein, daß ein solcher Punkt nicht gefunden werden könnte.

Bei den Unterkühlungsversuchen ergab sich keine solche Konstanz, daß dadurch die Notwendigkeit der Existenz einer metastabilen Grenze gegeben wäre, die manche Autoren annehmen. Bei einer besonderen Form des Apparates mag es möglich sein, ziemlich übereinstimmende Ergebnisse zu erhalten, wenn aber der Apparat fortwährend geändert wird, wie das hier der Fall war, so ergibt sich keine klare Regelmäßigkeit. Es ist kein Grund vorhanden, daß diese metastabile Grenze bestehen sollte, wenn die Bildung der Kerne der neuen Phase, die die Reaktion einleiten, Sache des Zufalles ist, was wahrscheinlich zutrifft. Wegen der Tatsache jedoch, daß bei jedem Tripelpunkt eine Gleichgewichtskurve vorhanden ist, die nicht überschritten werden kann, müssen Linien von jedem der Tripelpunkte ausgehen, die die Existenz von einer oder mehreren Phasen begrenzen und die denselben Charakter haben wie die meta-

stabilen Linien, die neuerdings von TAMMANN in der Nachbarschaft des Tripelpunktes I—III—L für Wasser sowie in der Nähe des Tripelpunktes von Phenol gezeichnet worden sind.¹ In einer Beziehung zeigte die mögliche Größe der Unterkühlung große Regelmäßigkeit und dieser Punkt ist von hinreichender Bedeutung, um besonders angeführt zu werden. Dies ist die bereits erwähnte Tatsache, daß eine Form sehr viel wahrscheinlicher wieder erscheint, wenn sie kurz vorher aufgetreten ist. Diese Tatsache hat die Auffindung der Punkte der Volumenänderungen sehr gefördert, weil hier eine Phase durch eine andere vollständig ersetzt werden mußte, und die erste Phase dann wieder notwendig war, um den zweiten Punkt für ΔV zu erhalten. Es machte nur geringe Schwierigkeit, die gewünschte Form unter diesen Umständen in die Erscheinung treten zu lassen. Dies traf besonders zu auf den Kurven V—VI und V—L, während die Modifikation V anfänglich am schwierigsten zu erhalten war. Auf der V—L-Kurve erhielt man eine Reihe von ΔV -Punkten ohne Schwierigkeit, indem V immer auftrat, wenn man es wünschte, und sich mit sehr geringer Unterkühlung direkt aus der Flüssigkeit abschied, während V niemals in der ersten Zeit direkt aus der Flüssigkeit erhalten worden war, sondern nur auf dem Umwege über VI mit beträchtlicher Unterkühlung. Diese Fähigkeit, V direkt aus Wasser zur Abscheidung zu bringen, konnte mehrere Stunden erhalten werden bei Punkten die 1000—2000 kg von der Gleichgewichtskurve entfernt lagen. In einem Fall blieb diese Fähigkeit auch über Nacht bestehen, als der Druck nicht weit von der Gleichgewichtskurve entfernt war. Die Disposition zu reagieren hängt sowohl von der Zeit wie von dem Betrage ab, um welchen der Druck vom Gleichgewichtswert entfernt ist. Diese Prädisposition zur Reaktion geht verloren, wenn inzwischen eine dritte Modifikation auftritt. Dies war bei der erwähnten Gelegenheit der Fall, als III bei 4500 kg geschmolzen wurde, um V zu erzielen, nachdem eine halbe Stunde vorher die Reaktion II—V nach beiden Richtungen mit größter Leichtigkeit verlaufen war. Die folgende Umwandlung von II in III ergab den vollständigen Verlust der Disposition zur Abscheidung von V.

Zur Erklärung muß man annehmen, daß sowohl in der Flüssigkeit wie in dem festen Stoff eine sonst nicht berücksichtigte Struktur vorhanden ist, etwa eine Keimbildung oder Aggregation von Molekeln,

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 75 (1910), 75—80.

die als Erbschaft aus der früheren Modifikation verbleibt und die besonders geeignet ist in die alte Form zurückzukehren. Die Möglichkeit des Auftretens derartiger Keime im festen Stoff muß zeigen, daß die Molekel in einem Kristall nicht in der absolut symmetrischen Weise angeordnet sind, wie man gewöhnlich denkt. Die Tatsache, daß diese Keime eine Zeitlang im festen Stoff verbleiben, scheint nicht so überraschend wie ihre Existenz überhaupt. Für die Flüssigkeit gilt das Umgekehrte. Die Existenz von Keimen ist zu erwarten; sie können sogar in einem Gas vorhanden sein, aber daß diese Keime mehrere Stunden zusammen mit Molekeln existieren können, die miteinander in dauernder Wechselbeziehung stehen, war zunächst nicht zu erwarten. Das Verschwinden dieser Keime erfolgt mit außerordentlicher Langsamkeit, wenn man die gewöhnlichen Zeiten betrachtet, die bei der Bewegung von Molekeln als Flüssigkeit in Betracht kommen. Ohne Zweifel ist die Bildung dieser Keime mit dem erstmaligen Erstarren der Flüssigkeit aufs innigste verknüpft. Die Erstarrung kann nur von einem dieser Keime ausgehen. Die Bildung eines von ihnen in einer keimfreien Flüssigkeit ist Sache des Zufalls, und bis die Molekel zufällig sich in der richtigen Lage zusammenfinden, kann die Erstarrung nicht eintreten.

Reaktionsgeschwindigkeit.

Auch hier wurden keine genauen Messungen ausgeführt. Die Geschwindigkeit hängt von zu vielen Dingen ab, um quantitative Ergebnisse von Wert zu ermöglichen ohne einen großen Aufwand von Zeit. Diese störenden Faktoren sind etwa: Größe, Form und Material des Gefäßes, Geschwindigkeit der Wärmeleitung und Abstand von der Gleichgewichtslinie. Aber gerade wie bei der Unterkühlung, so kam bei jeder ausgeführten Bestimmung, einerlei ob sie sich auf den Gleichgewichtsdruck allein oder auf die Volumenänderung bezog, die Reaktionsgeschwindigkeit in Frage. Man mußte, bevor man eine Ablesung machte, sicher sein, daß der Fortschritt der Reaktion aufgehört hatte, und in dem Bestreben, nicht mehr Zeit zu verschwenden als notwendig war, beobachtete man dauernd den Fortschritt der Reaktion, so daß man sobald wie möglich nach merklicher Erreichung des Gleichgewichtes die Ablesung machen konnte.

Im Verhalten der Reaktionsgeschwindigkeit zeigen sich zwei verschiedene Typen, je nachdem die Reaktion zwischen einem festen

Stoff und einer Flüssigkeit oder zwischen zwei festen Stoffen verläuft. Die Zeit zur Vollendung der Reaktion betrug etwa 2 Stunden auf den Kurven I—L, V—L und auf dem unteren Ende von VI—L. Keine besondere Änderung war in dieser Zeit von einem bis zum anderen Ende der I—L- und V—L-Kurven zu bemerken; aber am oberen Ende der VI—L-Kurve war die Geschwindigkeit erheblich größer geworden, indem die Zeit zum Ablauf der Reaktion am oberen Ende etwa 1 Stunde betrug. Auf der III—L-Kurve war die Reaktionsgeschwindigkeit, wie bereits erwähnt, sehr viel kleiner. Es war hier nicht möglich zu warten, bis die Reaktion vollständig verlaufen war, sondern die Gleichgewichtspunkte wurden als Mittelwerte genommen aus Zahlen, die durch Annäherung von oben und unten erhalten waren. Dies zeigt, daß die Geschwindigkeit sowohl von der Form, in welcher das Wasser sich umwandelt, wie auch von der Reaktionswärme abhängt, denn die Wärmetönung der Reaktion III—L ist von derselben Größe wie die der benachbarten Formen I und V. Auf all diesen Kurven scheint die Geschwindigkeit für Schmelzen und Erstarren dieselbe zu sein.

Das auffälligste Verhalten der Reaktionsgeschwindigkeit zeigt sich bei der Reaktion fest-fest. Die Geschwindigkeit geht von explosionsartiger Heftigkeit bei dem Ende in der Nähe des Tripelpunktes zu solcher Trägheit bei 20° tiefer, daß eine weitere Verlängerung der Gleichgewichtskurve nicht mehr in Frage kommt. Natürlich würde die sehr geringe Reaktionswärme unter sonst gleichen Umständen zu der Erwartung einer hohen Umwandlungsgeschwindigkeit führen, aber daß die Reaktionswärme praktisch nichts damit zu tun hat, ergibt sich aus dem außerordentlich großen Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit, während die Reaktionswärme praktisch unabhängig von der Temperatur ist. Die Langsamkeit der Reaktion hängt nicht so sehr von der wirklichen Temperatur wie von der Nähe des Tripelpunktes ab. So ist die Reaktionsgeschwindigkeit I—II explosionsartig bei ihrem Tripelpunkt -35° , während die Umwandlung III—V bei -35° fast unmöglich ist; III—V verläuft explosiv bei ihrem eigenen Tripelpunkt -17° , aber bei dieser Temperatur erfordert die Reaktion V—VI Stunden zum vollständigen Ablauf.

Eine Erklärung hierfür bietet sich nicht leicht. Schon die Tatsache derartig geschwinder Reaktionen zwischen festen Stoffen ist an und für sich sehr überraschend. Es scheint, daß der Mechanismus nicht derselbe sein kann wie bei einer gewöhnlichen

chemischen Reaktion. Es ist so, als ob die Molekel sich von einer Kristallanordnung in die andere umwandeln, indem sie um ihre Achsen umklappen, wie die hypothetischen Molekularmagnete eines Stückes Eisen im Magnetfeld. Der hohe Temperaturkoeffizient ist schwierig zu erklären. Sicherlich hat keine bekannte Viskositätswirkung einen so hohen Temperaturkoeffizienten.

Es scheint eine Beziehung zu bestehen zwischen der großen Geschwindigkeit beim Tripelpunkt und der Unmöglichkeit, einen festen Stoff zu überhitzen. Es ist kein Zweifel darüber, daß bei diesem Punkt die Molekel eines Stoffes eine vollkommen freie Bewegungsmöglichkeit besitzen. Der Übergang in eine Flüssigkeit mag noch von der zufälligen Bildung von Keimen im festen Stoff abhängen, aber die Bewegungsfreiheit der Molekel in diesem mag so groß sein, daß die praktisch sofortige Bildung der geeigneten Gruppierung gesichert wird. Dies führt zu der früher besprochenen Frage über die Möglichkeit, das Auftreten einer neuen Phase aus dem Verhalten einer anderen Phase vorauszusagen, zurück. Hier haben wir einen Hinweis auf die Möglichkeit, eine dritte Phase vorauszusagen durch eine außerordentliche große Reaktionsgeschwindigkeit zwischen zwei anderen.

Besprechung der Bedeutung dieser Ergebnisse für die Theorie des festen Zustandes.

Die Größen, die bei der Zustandsänderung aus einer Form in eine andere in Betracht kommen, sind in den Fig. 25—27 zusammengestellt, wo die Kurven des Gleichgewichtes, der Volumenänderungen und der latenten Wärmen in demselben Maßstab für alle Formen aufgezeichnet sind. Die fundamentale Frage über die Zustandsänderung flüssig fest kann viel sicherer festgestellt werden als irgendeine der grundlegenden Fragen für die Theorie der Flüssigkeit. Diese fundamentale Frage betrifft das äußerste Verhalten der Kurve: flüssig-fest. Endet sie plötzlich und zeigt dabei einen kritischen Punkt für die Umwandlung fest-flüssig, wie manche behauptet haben, oder steigt sie zuerst zu einem Maximum und fällt dann ab, wie TAMMANN meint, der den Gedanken eines kritischen Punktes bekämpft, oder geht sie ununterbrochen bis zu unbegrenzten Drucken und Temperaturen fort? Offenbar liegt keiner dieser Fälle in dem Gebiet des vorliegenden Diagramms für Wasser, noch haben sie sich in dem viel kleineren Bereich bis 3000 oder 4000 kg, den man bisher für andere Flüssigkeiten benutzt hatte, gezeigt.

Den einzigen Halt, den wir in dieser Frage bekommen können, erlangen wir durch Extrapolation. Hierbei werden wir sehr erheblich unterstützt durch das Verhalten der latenten Wärme und der

Temperatur.

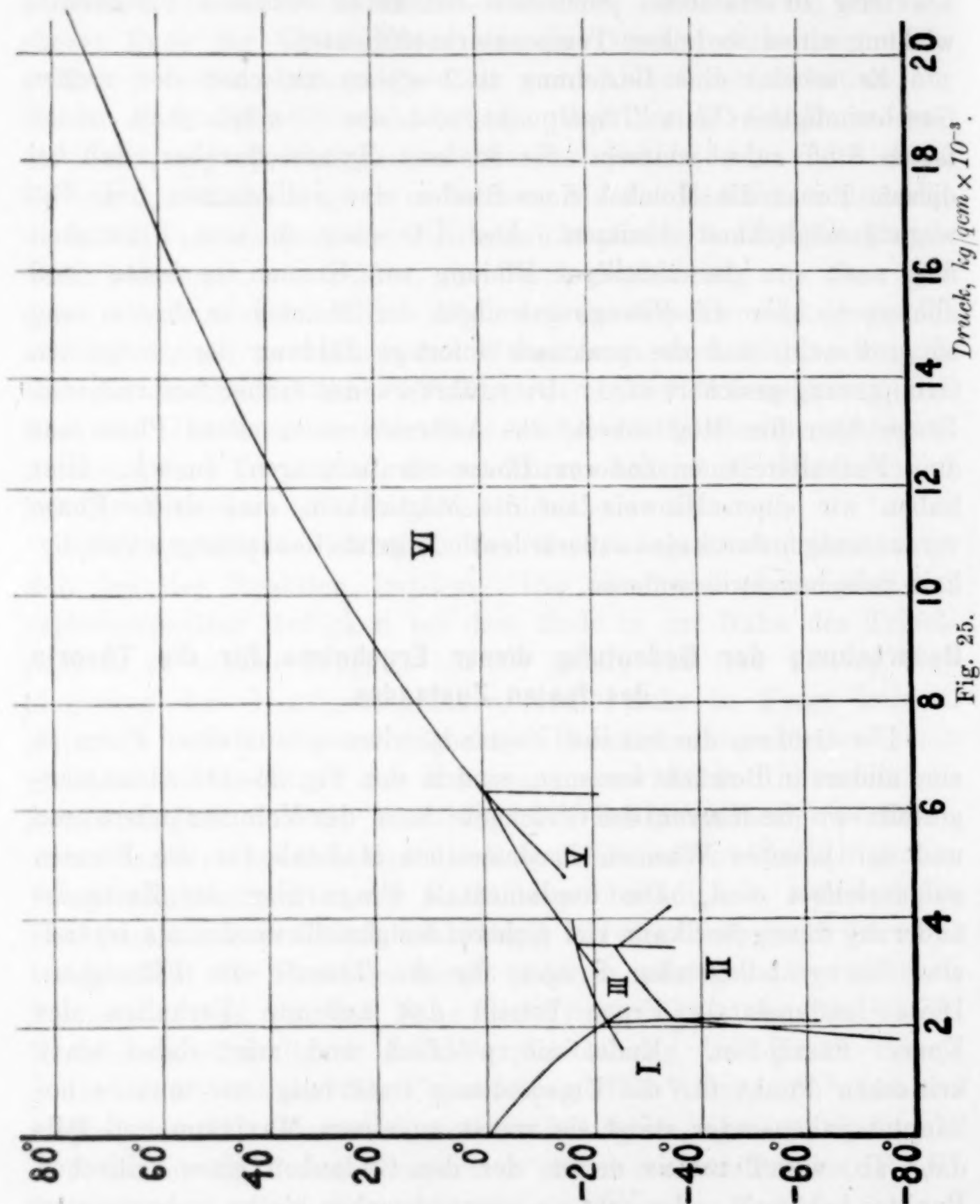


Fig. 25.

Volumenänderung; denn offenbar ist eine Extrapolation, die man ausschließlich an der Gleichgewichtskurve vornimmt, durchaus nicht hinreichend, um damit zu entscheiden, ob diese zu einem plötzlichen Ende führt oder nicht. Wenn aber diese Kurve ein Ende

oder ein Maximum besitzt, dann müssen die Änderungen der latenten Wärme und des Volumens sich in bestimmter Weise gegen-

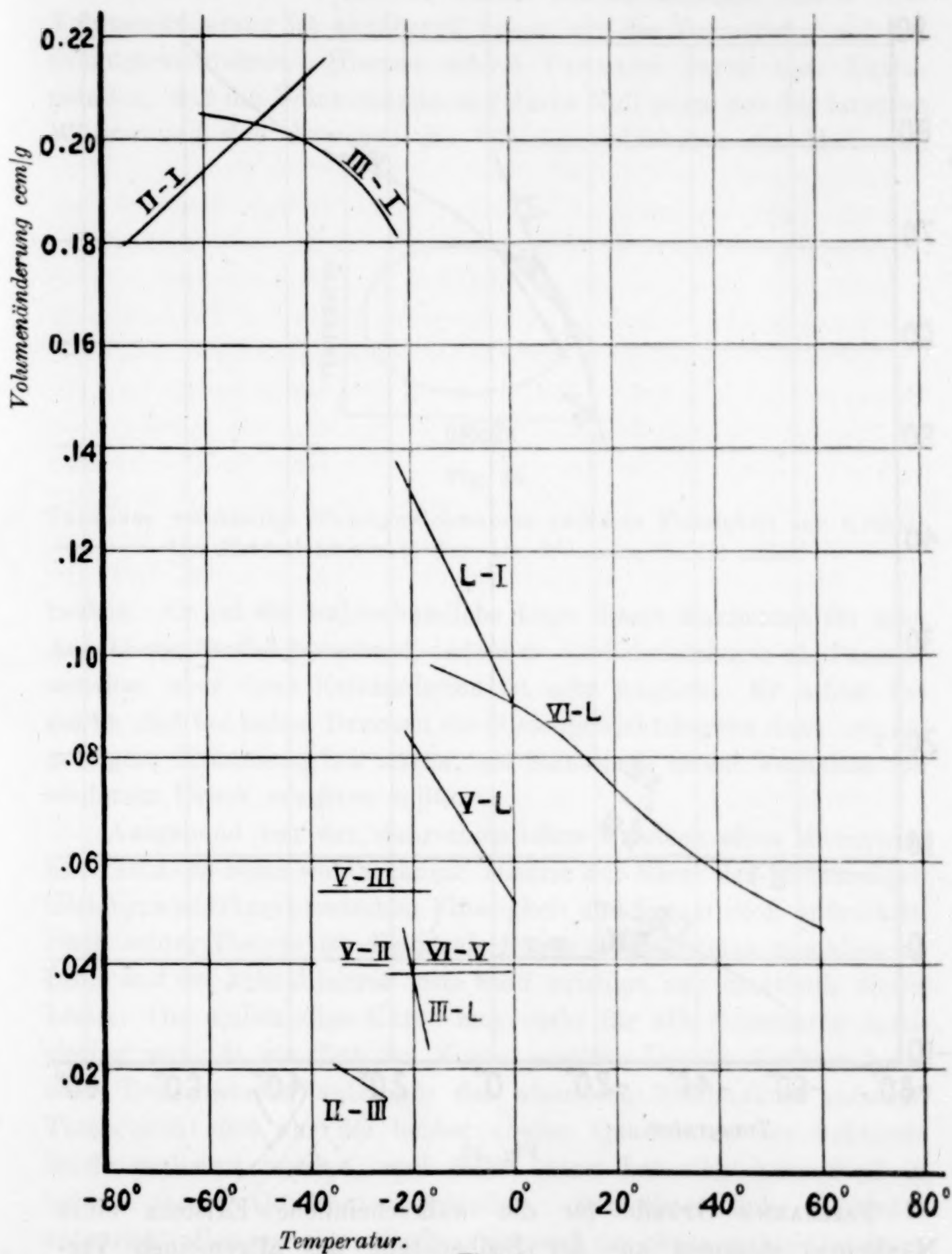


Fig. 26.

einander verhalten. Bei einem kritischen Punkte müssen latente Wärme und Volumenänderung gleichzeitig verschwinden, während

bei einem Maximum die Volumenänderung Null wird, die latente Wärme aber einen bestimmten Wert beibehält.

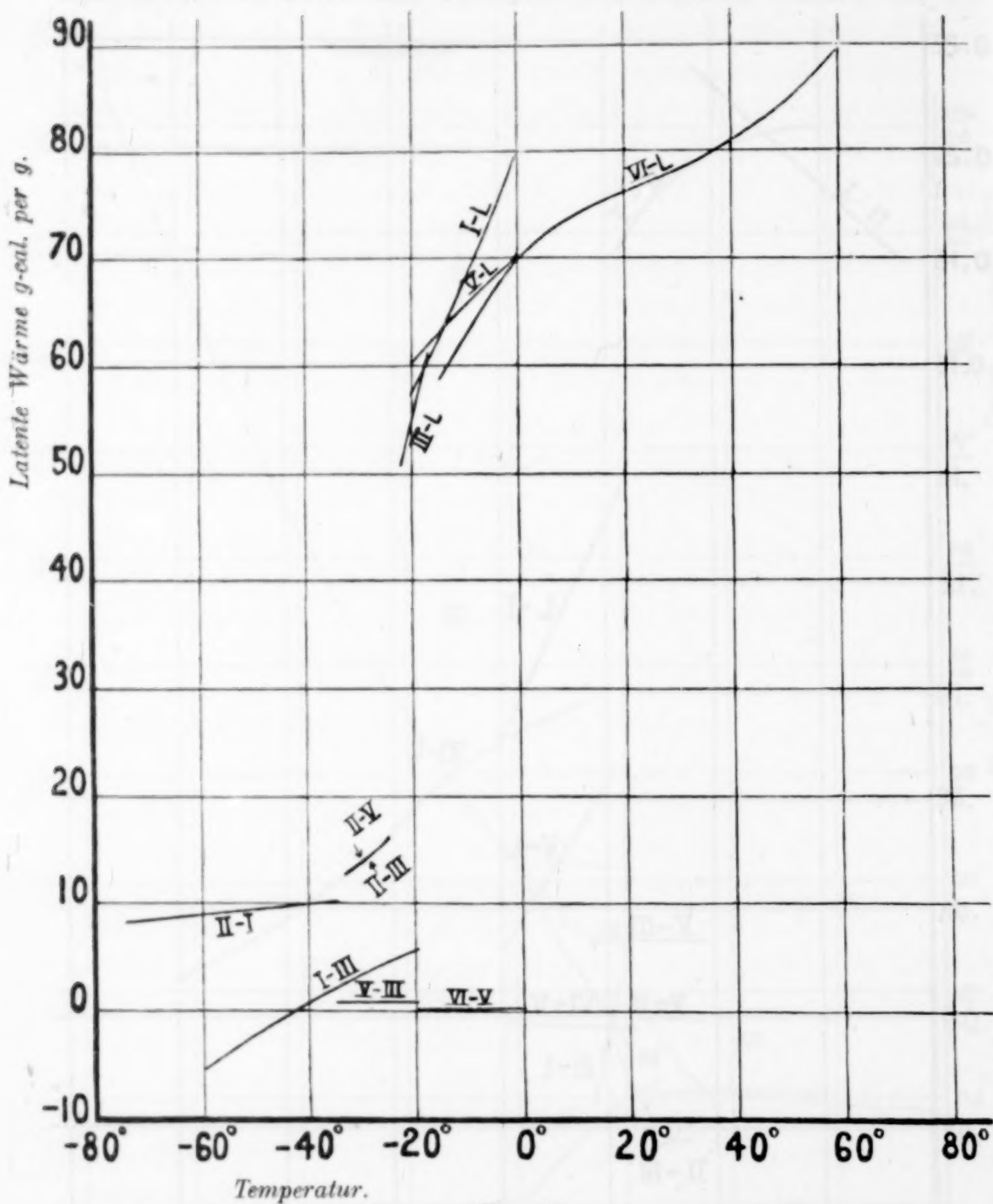


Fig. 27.

TAMMANN'S Gründe für die wahrscheinliche Existenz eines Maximums stammen aus der Beobachtung des allgemeinen Verlaufes der latenten Wärme und der Volumenänderung auf der Gleichgewichtskurve. TAMMANN konnte nicht sehr genaue Messungen der Volumenänderung ausführen, aber sie waren hinreichend genau,

um zu zeigen, daß für die bis 2000 oder 3000 kg untersuchten Substanzen die Volumenänderungen bei hohem Druck geringer werden, während die latente Wärme nahezu konstant bleibt. Die Volumenänderung ist annähernd linear mit der Temperatur auf der Gleichgewichtslinie. Hieraus schloß TAMMANN durch eine Extrapolation, daß die Volumenänderung durch Null ginge vor der latenten Wärme und daß deswegen die Gleichgewichtskurve ein Maximum

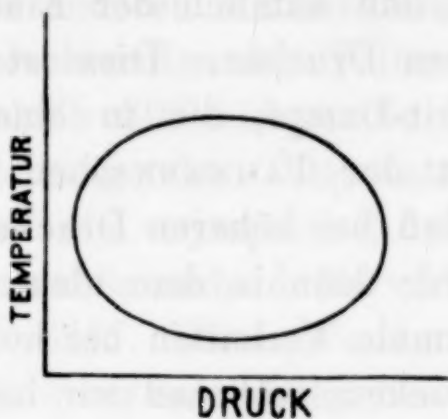


Fig. 28.

TAMMANN'S vollständige Gleichgewichtskurve zwischen Flüssigkeit und Kristall. Der Kristall ist nur in dem umschlossenen Gebiet stabil.

besäße. Er hat die wahrscheinliche Lage dieses Maximums für eine Anzahl von Stoffen berechnet, indem er die Schmelzkurve als Parabel annahm; aber diese Extrapolation ist sehr fraglich. Er selbst bemerkt, daß bei hohen Drucken die Gleichgewichtskurven dazu neigen, geringere Krümmung zu zeigen, als man nach ihrem Verhalten bei niederem Druck erwarten sollte.

Ausgehend von der wahrscheinlichen Existenz eines Maximums hat TAMMANN seine wohlbekannte Theorie der Natur der vollständigen Gleichgewichtskurve zwischen Flüssigkeit und festem Stoff entwickelt. Nach seiner Theorie ist die ideale Kurve (Fig. 28) eine geschlossene Linie und der kristallisierte feste Stoff existiert nur innerhalb dieser Linie. Die vollständige Kurve mag nicht für alle Substanzen realisierbar sein, da ein Teil der Kurve negative Drucke besitzen kann oder Temperaturen unterhalb des absoluten Nullpunktes aufweist. Tatsächlich sind nur die beiden oberen Quadranten für bekannte Stoffe realisiert worden, und selbst dann hat sich kein Stoff in beiden oberen Quadranten gefunden. Der obere linke Quadrant entspricht allen normalen Stoffen, während der obere rechte Quadrant das Verhalten von Wasser und Eis I zeigt.

Wir kehren nunmehr zu den Beweisen zurück, die die vorliegende Untersuchung über das Wasser für diese Punkte beibringen

kann. Zunächst handelt es sich um die Gleichgewichtslinien allein. Diese zeigen alle Krümmungen in der Richtung, die nach TAMMANNs vollständigem Diagramm erforderlich sind, auf der I—L-Kurve wird der Fall der Temperatur schneller bei höheren Drucken, und auf den anderen Kurven wird der Anstieg der Temperatur weniger schnell mit steigendem Druck. Mit Ausnahme der I—L-Kurve ist dies Verhalten gerade das, welches man nach fast jeder zulässigen Theorie erwarten sollte, daß nämlich der Einfluß der Temperatur geringer wird bei höheren Drucken. Dies ist auch das Verhalten auf der Kurve Flüssigkeit-Dampf, die in einem kritischen Punkt endet. Vom Standpunkt der TAMMANNschen Theorie aus, ist es ein unglücklicher Fall, daß bei höheren Drucken die Form I durch die Form III ersetzt wird; denn in dem idealen Diagramm ist das Verhalten von I das normale Verhalten bei hohem Druck und das von III bei niederen Drucken; während wir hier eine Form haben, die den hohen Drucken angepaßt sein sollte und doch bei diesen hohen Drucken einer Form Platz macht, die offenbar zu niederen Drucken paßt.

Sodann haben wir uns mit der Kurve der Volumenänderungen zu befassen. Auch diese zeigen alle das allgemeine Verhalten, das TAMMANNs Theorie fordert, indem nämlich die Volumenänderungen: fest-flüssig bei hohen Drucken algebraisch kleiner werden; auf der Kurve I—L bedeutet dies, daß die Änderungen numerisch größer werden. Der Grund hierfür scheint etwa darin zu liegen, daß der feste Stoff stärker inkompressibel ist als die Flüssigkeit, einerlei ob er nun das größere oder das kleinere Volumen besitzt. Die Krümmung dieser Kurven oder Volumenänderungen ist überall, mit Ausnahme der Kurve VI—L, derart, daß der Gedanke nahe gelegt wird, die Volumenänderung wird bei irgendeiner bestimmten Temperatur, die nicht sehr weit von der tatsächlich erreichten Temperatur entfernt ist, Null.

Die Kurven für die latente Wärme stützen gleichfalls TAMMANNs Ansicht, denn sie steigen alle bei höheren Temperaturen auf den Gleichgewichtskurven. Die Richtung der Krümmung dieser Kurven der latenten Wärme scheinen nicht durch eine derartig allgemeine Regel wie die Kurven der Volumenänderungen beherrscht zu sein, da die Kurve nach der Temperaturachse konkav oder konvex sein kann.

So weit scheint für die Eisformen I, III und V, die bei niederen Drucken stabil sind, alles zu sein, wie TAMMANNs Theorie verlangt.

Es ist hierbei zu bemerken, daß der Druckbereich der Existenz dieser Formen zweimal so groß ist, als man bisher erreichen konnte. Auf der VI—L-Kurve jedoch, die bis zu viel höheren Drucken geht, finden wir die bedeutungsvollen Anzeichen dafür, was bei noch höheren Drucken zu erwarten ist. Dies Anzeichen ergibt sich aus der Kurve der Volumenänderung, die in der Nähe von 30° einen ausgesprochenen Wendepunkt besitzt. Unter 30° ist die Krümmung dieselbe wie für die anderen Modifikationen bei niederem Druck; sie weist auf ein Verschwinden der Volumenänderung bei etwa 50° oder 60° , aber oberhalb 30° nimmt die Volumenänderung immer weniger schnell mit steigender Temperatur ab, und es liegt die Möglichkeit vor, daß sie asymptotisch verläuft. D. h. bei hohen Drucken ist kein Anzeichen mehr dafür vorhanden, daß die Volumenänderung jemals 0 wird. Diese Wendung in der Volumenkurve spiegelt sich auch in einer entsprechenden Wendung der Kurve der latenten Wärmen, die am oberen Ende immer stärker steigen. Diese Richtungsänderung der Volumenkurve umfaßt auch dieselbe Gegend wie auf den Kompressibilitätskurven für die Flüssigkeit das Gebiet, wo die Kompressibilität aufhört, so stark abzunehmen, wie man nach dem Verhalten bei niederen Drucken erwarten sollte. Dies Verhalten der Volumenkurve, zusammen betrachtet mit dem der Kurve der latenten Wärme zeigt zunächst, daß die latente Wärme und die Volumenänderung nicht gleichzeitig verschwinden, so daß also kein kritischer Punkt vorhanden sein kann; es zeigt außerdem, daß die Volumenänderung offenbar nicht bei irgend einer bestimmten Temperatur verschwindet, so daß wir kein Maximum haben, wie TAMMANN vermutet hat, sondern daß die Kurve dafür bis zu unbegrenzten Drucken und Temperaturen ansteigt.

Neuerdings hat J. J. VAN LAAR¹ eine Theorie des festen Zustandes entwickelt, die insofern weiter reicht, als TAMMANN'S Theorie, als sie den tatsächlichen Mechanismus aufzuklären sucht, der eine Flüssigkeit in den festen Zustand übergehen läßt. Diese Theorie erklärt den festen Zustand durch die Assoziation der einfachen Molekel zu Molekularkomplexen. Der Einfachheit wegen ist die Theorie entwickelt worden für den Fall, wo die Komplexe Doppel-molekel sind, wenngleich diese Beschränkung nicht notwendig ist. Für eine gegebene Flüssigkeit, in der einzelne Molekel neben Doppel-

¹ *Proc. Amster.* 11 (1909) 765—780; 12 (1909), 120—132, 133—141; 13 (1910), 454—475, 636—649.

molekel existieren, hat VAN LAAR, indem er die thermodynamischen Potentiale der beiden Molekelarten aufschrieb, gefunden, wie die Dissoziation der Doppelmolekel in die Einzelmolekel mit Druck Volumen und Temperatur sich ändert. Die Dissoziation wird von einer Volumenänderung begleitet, denn das Volumen der Doppelmolekel ist nicht im allgemeinen zweimal so groß wie das der Einzelmolekel, aus denen es sich bildet. Diese Volumenänderung, die durch Dissoziation bedingt wird, führt nun zu einer Abänderung der Gleichung von VAN DER WAALS, deren Gültigkeit noch für beide Molekelarten einzeln angenommen wird, derart, daß eine Isotherme nunmehr zwei Maxima und zwei Minima besitzt, statt des einen Maximums und Minimums, in VAN DER WAALS ursprünglicher Gleichung. Dies bedeutet offenbar die Existenz einer neuen Phase des festen Stoffes, dessen Gleichgewichtsbedingungen in derselben Weise bestimmt werden, wie die Gleichgewichtsbedingungen für Flüssigkeit—Gas in der gewöhnlichen Gleichung durch Anwendung der Bedingung, daß die bei einem umkehrbaren isothermen Kreisprozeß geleistete Arbeit gleich Null ist.

Durch besondere numerische Rechnungen hat VAN LAAR gezeigt, wie nach dieser Theorie der Gleichgewichtsdruck: fest-flüssig sich mit zunehmender Temperatur ändert. Die Ergebnisse sind den von TAMMANN erhaltenen darin ähnlich, daß sowohl eine maximale Schmelztemperatur wie ein maximaler Schmelzdruck vorausgesagt wird, d. h., nach Fig. 28, VAN LAAR hat dasselbe Maximum und dieselbe rechte vertikale Tangente wie TAMMANN, aber seine Ergebnisse weichen von denen TAMMANNs darin ab, daß das Minimum und die linke vertikale Tangente nicht existieren können, oder wenn sie doch vorhanden sind, so müssen sie in jedem Falle bei Temperaturen unterhalb des absoluten Nullpunktes und bei negativen Drucken liegen.

Diese Ergebnisse von VAN LAAR wurden erhalten unter der besonderen Annahme, daß das wirkliche Volumen der Molekel und demnach die Volumenänderung beim Übergang einer Doppelmolekel in zwei Einzelmolekel unabhängig ist von Temperatur und Druck. Dies ist fast sicher nicht der Fall. Der Wert der Kompressibilität von Wasser bei hohen Drucken, die Art in welcher die Anomalien in der Nähe von Null ausgeglichen werden, und der Wendepunkt in der ΔV -Kurve für VI oberhalb 0° , diese alle weisen sehr deutlich darauf hin, daß jene Annahme nicht zutrifft, und sie deuten überdies darauf, daß sie auch nicht näherungsweise soweit der

Wirklichkeit entspricht, um auch nur den allgemeinen Charakter der Schmelzkurve bei hohen Drucken voraussagen lassen zu können.

Man kommt demnach über die ganze Angelegenheit zu dem Schluß, daß bei hohem Druck oberhalb 10000 kg für Wasser ein neuer Effekt auftritt, der wahrscheinlich mit der Kompressibilität der Atome in Verbindung steht. Dies bedeutet, daß bei hohen Drucken die Kompressibilität von Flüssigkeit und festem Stoff immer mehr einander gleich werden, was zur Folge hat, daß die Gleichgewichtskurve dauernd unbegrenzt ansteigt.

Außer den soeben besprochenen Daten für die Kurven: fest-flüssig haben wir noch die entsprechenden Daten für die Kurven: fest-fest. Es existiert bisher keine Theorie des Gleichgewichtes: fest-fest, und die gesammelten Daten bestätigen nur eine Bemerkung von ROOZEBOOM,¹ daß verschieden, allotrope feste Stoffe wahrscheinlich jede mögliche Beziehung zueinander aufweisen können. Zwei Tripelpunkte zwischen drei festen Phasen sind gefunden worden: I—II—III und II—III—V. Der erste von diesen gehört einem bereits bekannten Typus an, aber der zweite entspricht einem Typus, für den es nach ROOZEBOOM² bisher keine Beispiele gab. Es ist der sechste Typus von ROOZEBOOM. Die Gleichgewichtslinien sind meistens Gerade, aber dies zeigt nur an, daß die Kompressibilität und die thermische Ausdehnung der festen Stoffe über das in Frage kommende Temperatur- und Druckgebiet fast konstant sind, wie man erwarten konnte. Gekrümmte Gleichgewichtslinien sind nur I—III und II—III; an beiden ist III beteiligt. Aber es war a priori zu erwarten, daß III eine Form des Eises ist, deren Eigenschaften sich stärker ändern als die der anderen Formen wegen der erheblichen Annäherung ihrer Gleichgewichtslinie mit Wasser an ein Maximum. Im allgemeinen wächst die innere Energie beim Übergang eines bei niederen Drucken stabilen festen Stoffes in einen bei höheren Drucken stabilen Stoff, aber bei III—II ist eine Ausnahme. Die interessantesten für das Gleichgewicht: fest-fest gefundenen Daten sind die enorme Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei Annäherung an den Tripelpunkt, sowie die Existenz von Keimen in einer kristallisierten Form, durch die die Kristallisation einer anderen Form eingeleitet werden kann.

¹ Die heterogenen Gleichgewichte I, S. 206 (Vieweg, Braunschweig 1901).

² ROOZEBOOM, l. c. S. 202.

Cambridge, Mass., Jefferson Physical Laboratory, Harvard University.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Mai 1912.

Bemerkung

zu: Die binären Systeme: $\text{Li}_2\text{SiO}_3 : \text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ usw.

Von

R. BALLÓ und E. DITTLER.

Auf Seite 46 unserer Abhandlung erwähnten wir, daß die optischen Eigenschaften des rhomboedrisch kristallisierenden Li_2SiO_3 schon durch Zusatz von 10 Mol-% $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ stark beeinflußt würden, indem die ausgeschiedenen Kristalle zweiachsige Form annehmen.

Herr VAN KLOOSTER hatte nun die Liebenswürdigkeit, uns darauf aufmerksam zu machen, daß das Lithiummetasilikat Li_2SiO_3 außer in der von HAUTEFEUILLE angegebenen rhomboedrischen Form auch in einer zweiachsigen (wahrscheinlich monoklinen) Form mit nahezu gleichem spezifischen Gewicht existiert; nach VAN KLOOSTER wird aus dem Schmelzflusse nur die monokline Form erhalten und unsere Angaben über die optischen Eigenschaften der festen Lösungen des Li_2SiO_3 mit $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ wären sonach auf die monokline Form zu beziehen. Man erkennt dann, daß die optischen Eigenschaften des reinen Li_2SiO_3 (monoklin) und von $90\text{Li}_2\text{SiO}_3 : 10\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ sehr ähnliche werden: optisch zweiachsig, starke Doppelbrechung: 0.02, kleinere Lichtbrechung.

Wien, Mineralogisches Institut der K. K. Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Juli 1912.

Die Konstanten der Säuredissoziation von Aluminium- und Zinkhydroxyd.

Von

ROLAND EDGAR SLADE.¹

Es wird im allgemeinen angenommen, daß die Hydroxyde von Aluminium und Zink, die amphoteren Charakter haben, außerordentliche schwache Säuren seien. Die folgende Überlegung will zeigen, daß sie wahrscheinlich nicht so schwache Säuren sind, wie man gewöhnlich glaubt, sondern daß sie nur so erscheinen wegen ihrer sehr geringen Löslichkeit in Wasser.

In einer früheren Mitteilung² habe ich gezeigt, daß das Ionenprodukt $[\text{Al}(\text{OH})_2\text{O}'][\text{H}\cdot]$ einer gesättigten Lösung von Aluminiumhydroxyd in Natriumhydroxydlösung von der Größe 10^{-15} ist, d. h.

$$k_a[\text{Al}(\text{OH})_3] = [\text{Al}(\text{OH})_2\text{O}'][\text{H}\cdot] = 10^{-15}, \quad (1)$$

wo k_a die Konstante der Säuredissoziation von $\text{Al}(\text{OH})_3$ ist, indem man es als einbasische Säure betrachtet, wozu wir berechtigt sind, wie ich in der erwähnten Mitteilung gezeigt habe.

Meine Versuche beweisen, daß Natriumaluminatlösungen nicht kolloidales Aluminiumhydroxyd enthalten, wenn die Lösungen nicht sehr verdünnt sind. Zu einem ähnlichen Resultat kam O. KLEIN³ bei Natriumzinkatlösungen, und diesem Ergebnis stimmte auch HANTZSCH⁴ bei, der ursprünglich⁵ gezeigt hatte, daß sehr verdünnte Lösungen dieser Stoffe die Hydroxyde in kolloidaler Form enthalten.

Wir können nicht direkt die Konzentration des nichtdissoziierten Aluminiumhydroxyds in den Natriumaluminatlösungen messen; aber wir können von dem größten Wert, den man dieser Konzentration zuschreiben kann, in der folgenden Weise einen Begriff bekommen: Die Konzentration des nichtdissoziierten Aluminiumhydr-

¹ Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

² Z. f. Elektrochem. 17 (1911), 261.

³ Z. anorg. Chem. 74 (1912), 157.

⁴ Z. anorg. Chem. 75 (1912), 371.

⁵ Z. anorg. Chem. 30, 296.

oxyds muß denselben Wert haben in neutraler oder alkalischer wässriger Lösung, wenn beide im Gleichgewicht sind mit festem Aluminiumhydroxyd. Es ist bekannt, daß Aluminiumhydroxyd nur sehr wenig löslich in Wasser ist, wie schon daraus hervorgeht, daß es für die Zwecke der Analyse aus wässrigen Lösungen vollständig gefällt werden kann.¹ Die Löslichkeit in reinem Wasser kann kaum größer sein als 1 mg im Liter und ist möglicherweise sehr viel geringer. Dies entspricht einer Konzentration von ungefähr 10^{-5} g-Molen im Liter. Ein Teil dieses Aluminiumhydroxyds ist dissoziiert als Säure und ein Teil als Basis. Wenn wir jedoch zunächst die dissoziierte Menge vernachlässigen und die Konzentration des nichtdissoziierten Teiles zu 10^{-5} setzen, d. h. $[\text{Al}(\text{OH})_3] = 10^{-5}$, und dies in Gleichung (1) einführen, so erhalten wir

$$k_a = \frac{10^{-15}}{10^{-5}} = 10^{-10},$$

dies ist der kleinste Wert, den wir k_a zuschreiben können; Aluminiumhydroxyd ist demnach eine ebenso starke Säure wie Borsäure.

Wendet man diesen Wert von k_a an, um zu bestimmen, welcher Bruchteil des gesamten Aluminiumhydroxyds in Lösung als Säure dissoziiert ist, so finden wir, daß er nur 0.3% beträgt. Eine Korrektur von dieser Ordnung an der obigen Berechnung kann vernachlässigt werden. Etwas von dem Aluminiumhydroxyd wird jedoch als Base dissoziiert sein, und da wir wissen, daß es eine ziemlich starke Basis ist, so wird wahrscheinlich ein großer Teil des Hydroxyds in Lösung in dieser Weise dissoziiert sein, so daß die Konzentration des nichtdissoziierten Teiles viel kleiner als 10^{-5} wird.

Wir kennen nicht den tatsächlichen Wert der „basischen“ Dissoziationskonstanten von $\text{Al}(\text{OH})_3$. Aber nach den Messungen der Hydrolyse von AlCl_3 -Lösungen von DENHAM,² WOOD³ u. a. scheint es ziemlich sicher zu sein, daß die erste und die zweite Dissoziationskonstante ziemlich groß sind. DENHAM hat gezeigt, daß die Ergebnisse seiner Messungen am besten zu erklären sind, wenn man annimmt, daß nur die dritte Dissoziationskonstante bei Erzeugung der Hydrolyse ins Spiel komme. Wir müssen demnach schließen, daß die erste und die zweite Konstante der basischen Dissoziation sehr viel größer sind, als die dritte, die von der Ordnung 10^{-10} ist.

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 2751.

² *Journ. Chem. Soc.* 93 (1908), 41.

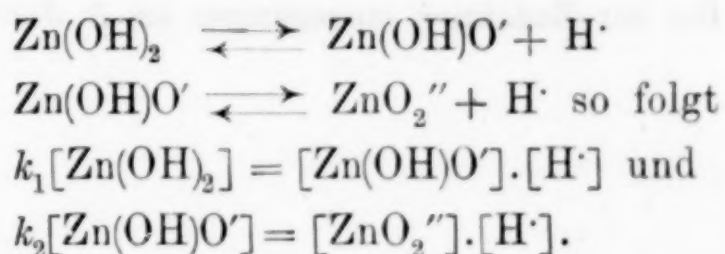
³ *Journ. Chem. Soc.* 93 (1908), 417.

$\text{Al}(\text{OH})_3$ kann demnach betrachtet werden als eine starke Basis, jedenfalls in bezug auf die erste Dissoziationskonstante, so daß wir schließen können, daß eine neutrale Lösung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ stark dissoziiert sein würde. Wenn demnach die Gesamtkonzentration 10^{-5} beträgt, so würde die Konzentration des nicht dissoziierten Hydroxyds sehr viel kleiner sein, und wenn wir haben $\text{Al}(\text{OH})_3 < 10^{-5}$, so müssen wir andererseits erhalten $k_a > 10^{-10}$.

Die Konstante der Säuredissoziation von $\text{Al}(\text{OH})_3$ k_a beträgt sicherlich 10^{-10} , und ist wahrscheinlich sehr viel größer.

O. KLEIN hat neuerdings bestimmt, daß das Ionenprodukt $[\text{ZnO}_2''][\text{H}']^2$ einer gesättigten Lösung von $\text{Zn}(\text{OH})_2 = 0.27 \times 10^{-29}$ ist. Wir wollen nur die stabilste der drei von KLEIN untersuchten Formen des Zinkhydroxyds berücksichtigen. Die Arbeit dieses Autors zeigt, daß Zinkhydroxyd eine zweibasische Säure ist, und daß die beiden Dissoziationskonstanten Werte haben, die nicht stark voneinander abweichen. Diese beiden Konstanten haben folgende Bedeutung.

Wenn wir annehmen, daß die Dissoziation in zwei Stufen verläuft:



Multiplizieren wir nun die beiden Seiten und dividieren durch $[\text{Zn}(\text{OH})\text{O}']$, so erhalten wir

$$k_1 k_2 [\text{Zn}(\text{OH})_2] = [\text{ZnO}_2''] [\text{H}']^2.$$

Vereinigt man dies mit den Resultaten von KLEIN, so ergibt sich $k_1 k_2 [\text{Zn}(\text{OH})_2] = 0.27 \times 10^{-29}$.

Nehmen wir an, daß der größtmögliche Wert für die Löslichkeit des Hydroxyds wieder 10^{-5} ist, und setzen wir vorläufig voraus, daß es kaum merklich dissoziiert sei, so können wir setzen

$$[\text{Zn}(\text{OH})_2] = 10^{-5} \text{ und demnach } k_1 k_2 = \frac{0.27 \times 10^{-29}}{10^{-5}} = 0.27 \times 10^{-24}.$$

Wenn die beiden Konstanten gleich sind, so wird $k_1 = k_2 = 0.5 \cdot 10^{-12}$ (angenähert).

Wenn aber $k_1 > k_2$, so haben wir $k_1 > 0.5 \cdot 10^{-12} > k_2$. Dieser Wert $0.5 \cdot 10^{-12}$ ist der kleinste, den wir k_1 zuschreiben können. Wahrscheinlich ist k_1 aber sehr viel größer, weil erstens Zink-

hydroxyd nicht so löslich sein wird, daß es eine Lösung von 10^{-5} -molarer Konzentration bilden kann, weil zweitens ein großer Teil des gelösten Zinkhydroxyds sicher dissoziiert ist, da Zinkhydroxyd eine starke Basis ist, und demnach der Wert 10^{-5} für die Konzentration des nichtdissoziierten Teiles sicher zu groß ist; und weil drittens, wenn die beiden Dissoziationskonstanten nicht gleich sind, die erste größer sein muß als die Quadratwurzel des Produktes der beiden.

Zusammenfassung.

Es ist gezeigt worden, daß $\text{Al}(\text{OH})_3$, welches sich als einbasische Säure verhält, eine Dissoziationskonstante besitzt, die sicher den Wert 10^{-10} hat, wahrscheinlich aber viel größer ist. — Bei der stabilsten Form des Zinkhydroxyds, welches nach KLEIN sich als zweibasische Säure verhält, ist die erste Dissoziationskonstante sicherlich gleich $0.5 \cdot 10^{-12}$, wahrscheinlich aber sehr viel größer.

Liverpool, Muspratt Laboratory of Physical and Electro-Chemistry. University of Liverpool.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juli 1912.

a
r
-
e
l
n
-

-
r
i
h
e

i-

1901

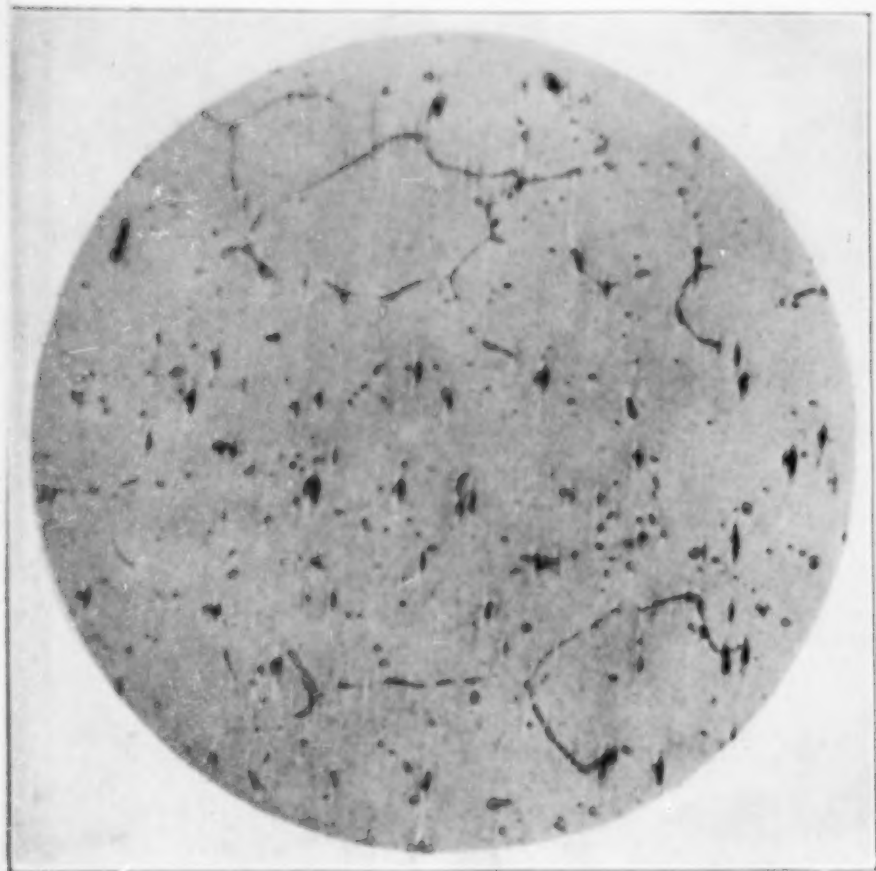


Fig. 1. 1.04 % FeS. $\times 90$.

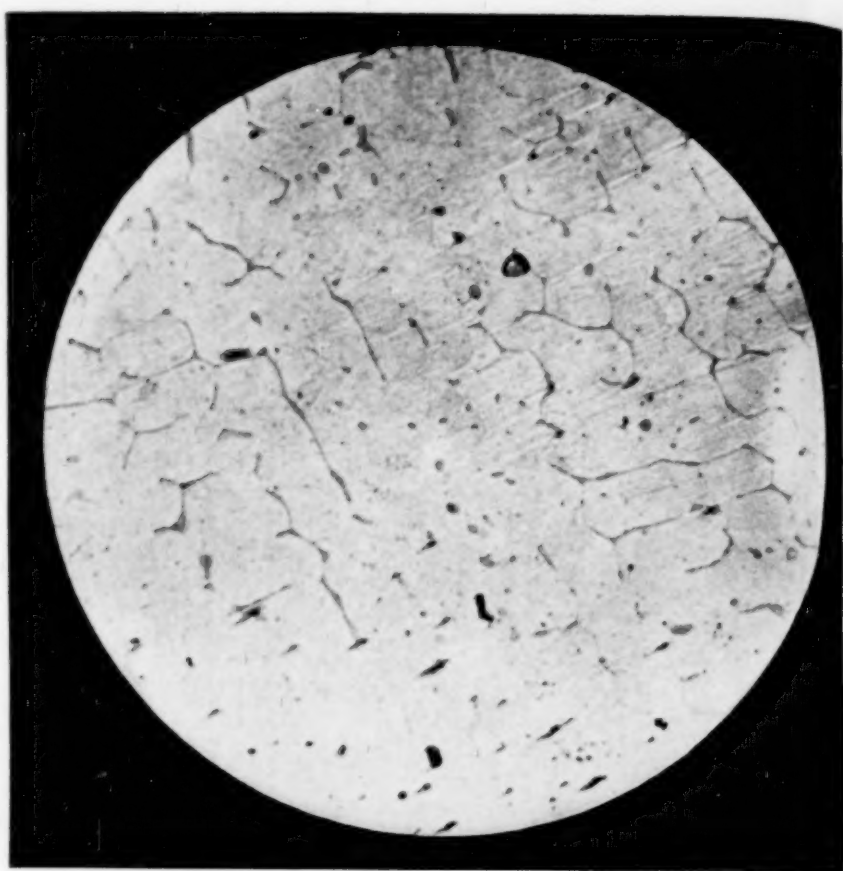


Fig. 2. 2.34 % FeS. $\times 90$.

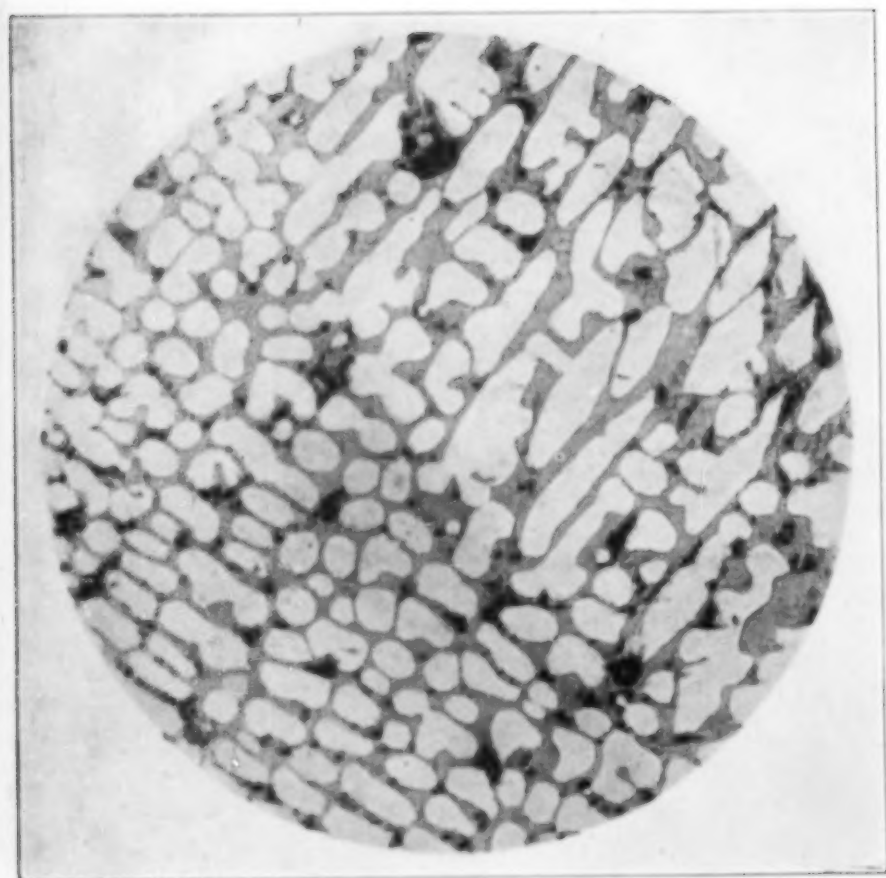


Fig. 5. 22.8 % FeS. $\times 90$.



Fig. 6. 55 % FeS. $\times 90$.

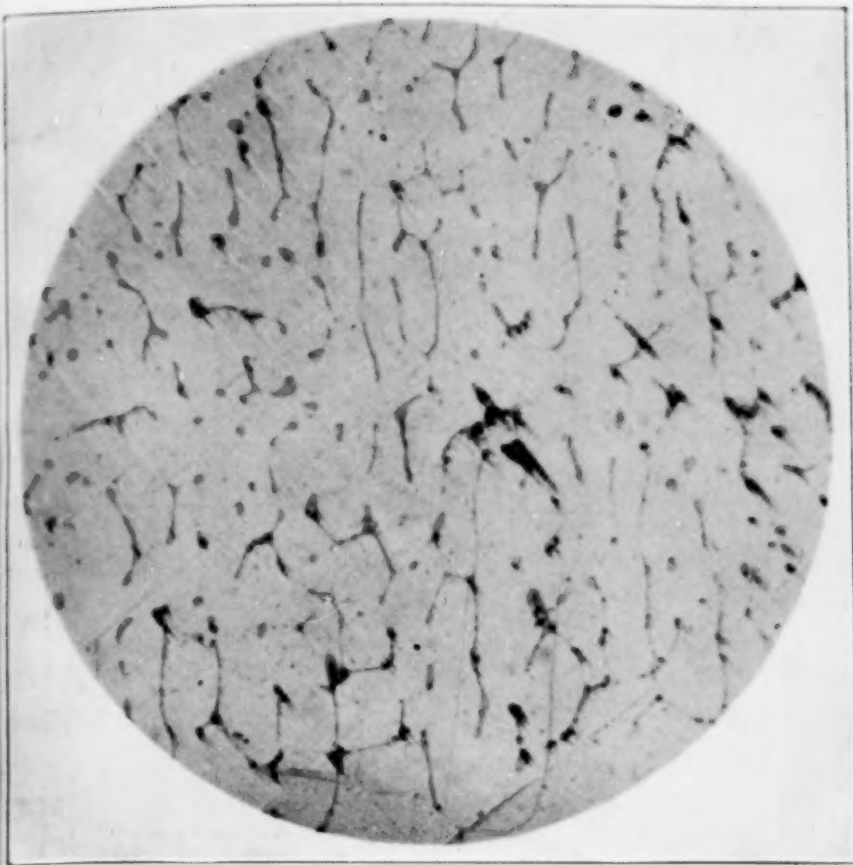


Fig. 3. 4.54 % FeS. $\times 90$.

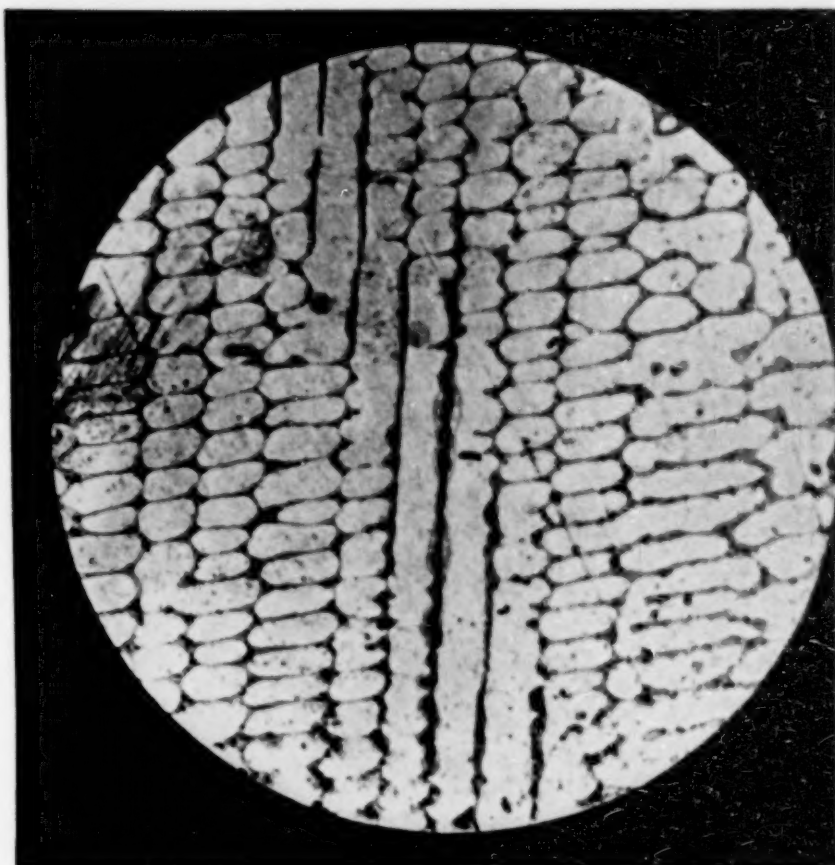


Fig. 4. 9.40 % FeS. $\times 90$.

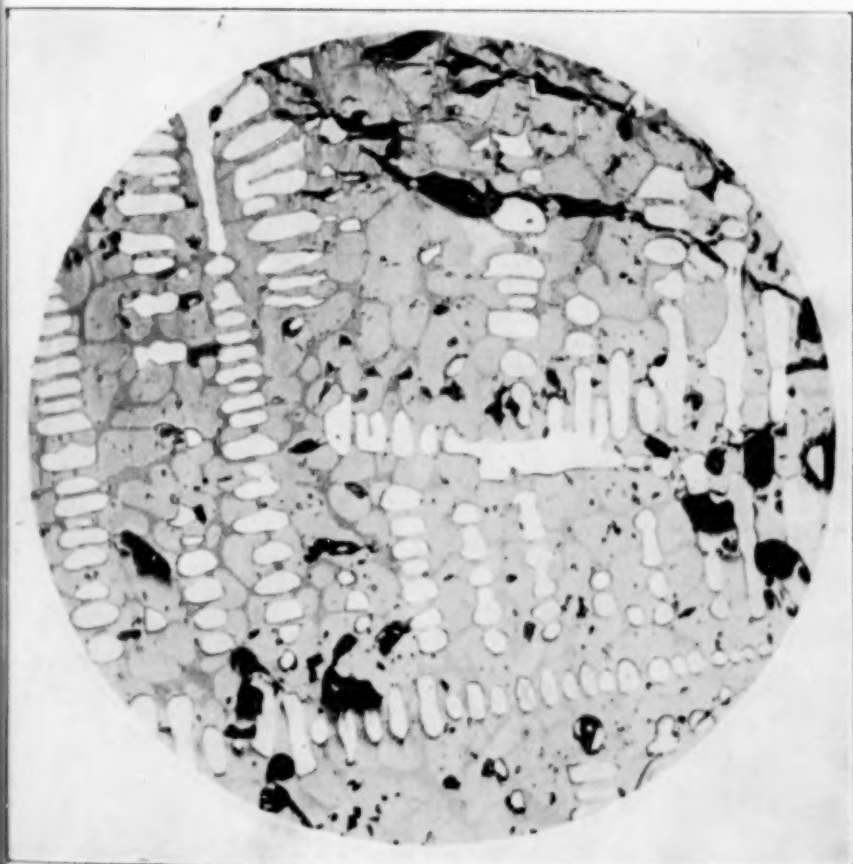


Fig. 7. 64 % FeS. $\times 90$.

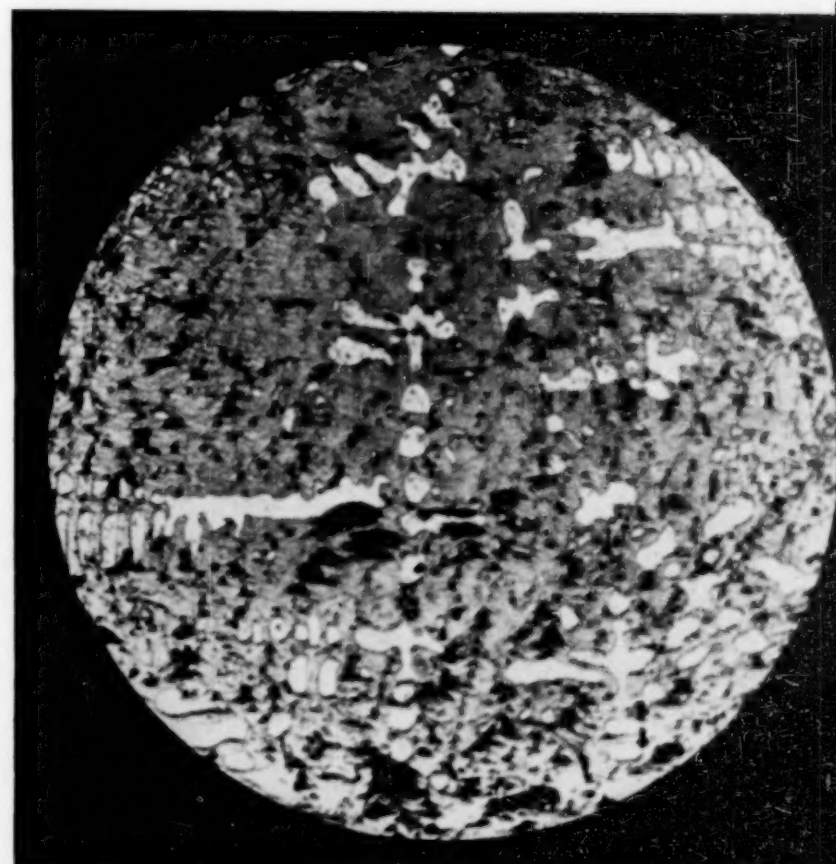


Fig. 8. 72 % FeS. $\times 90$.

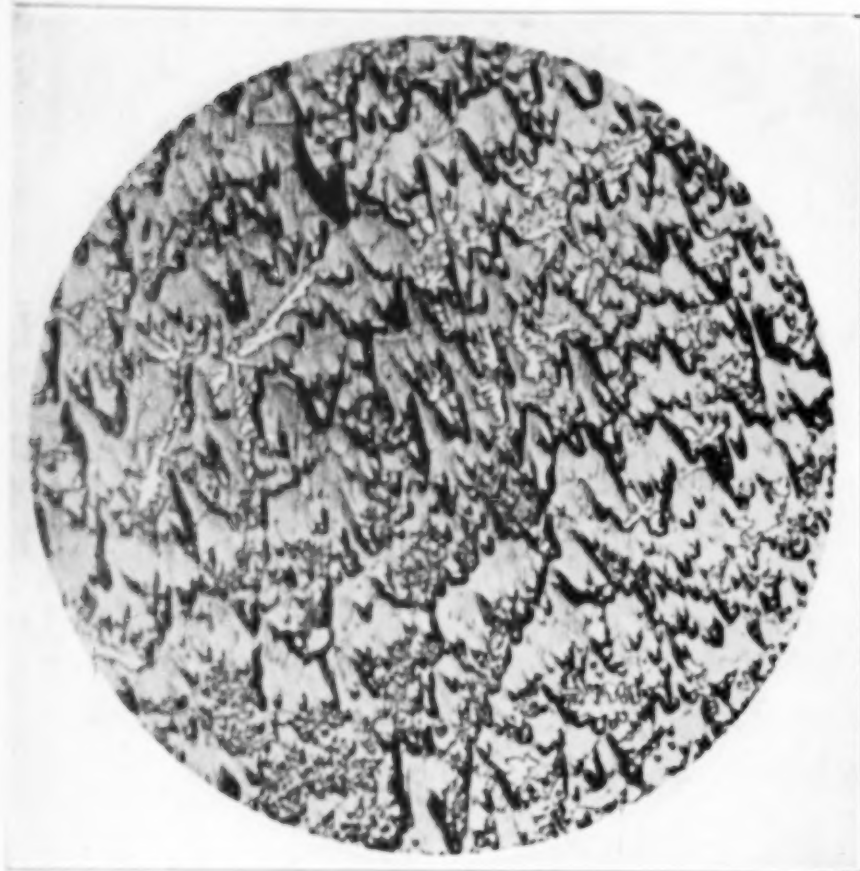


Fig. 9. 81 % FeS. $\times 45$.



Fig. 10. 84.6 % FeS. $\times 90$.

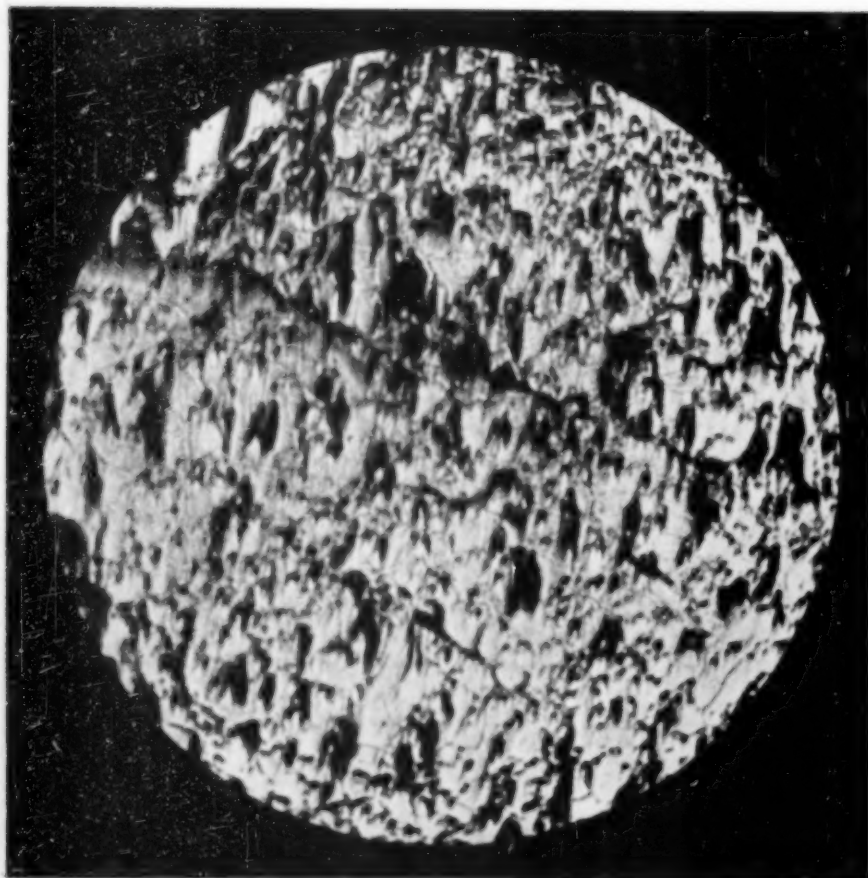


Fig. 13. 96.7 % FeS. $\times 45$.

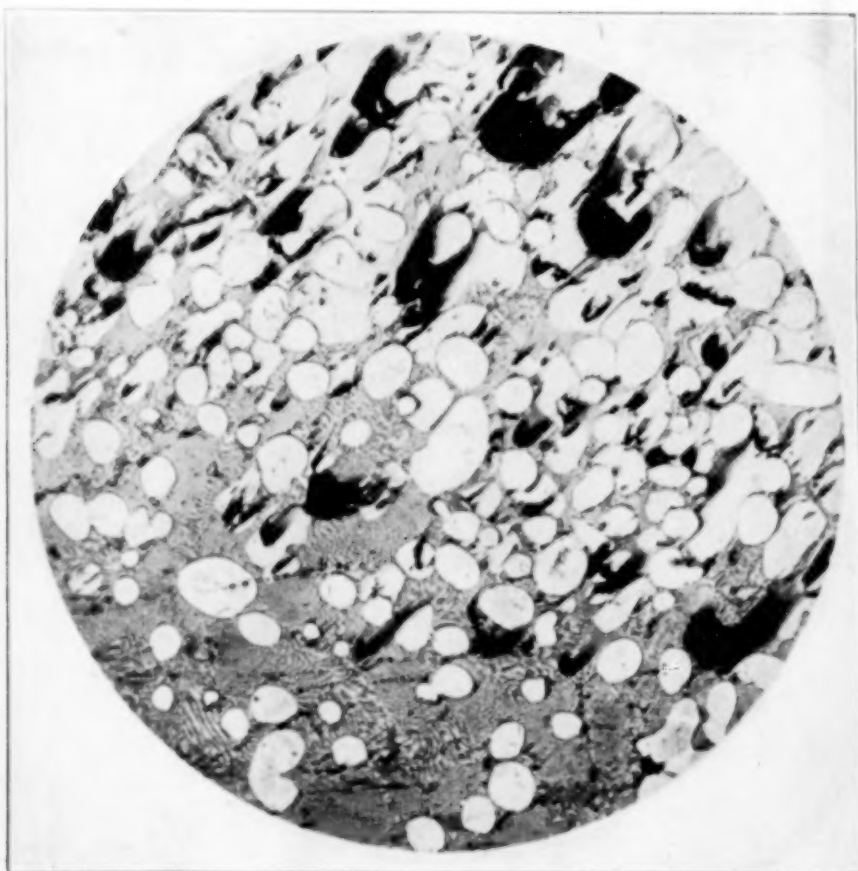


Fig. 14. 55 % FeS. $\times 90$.

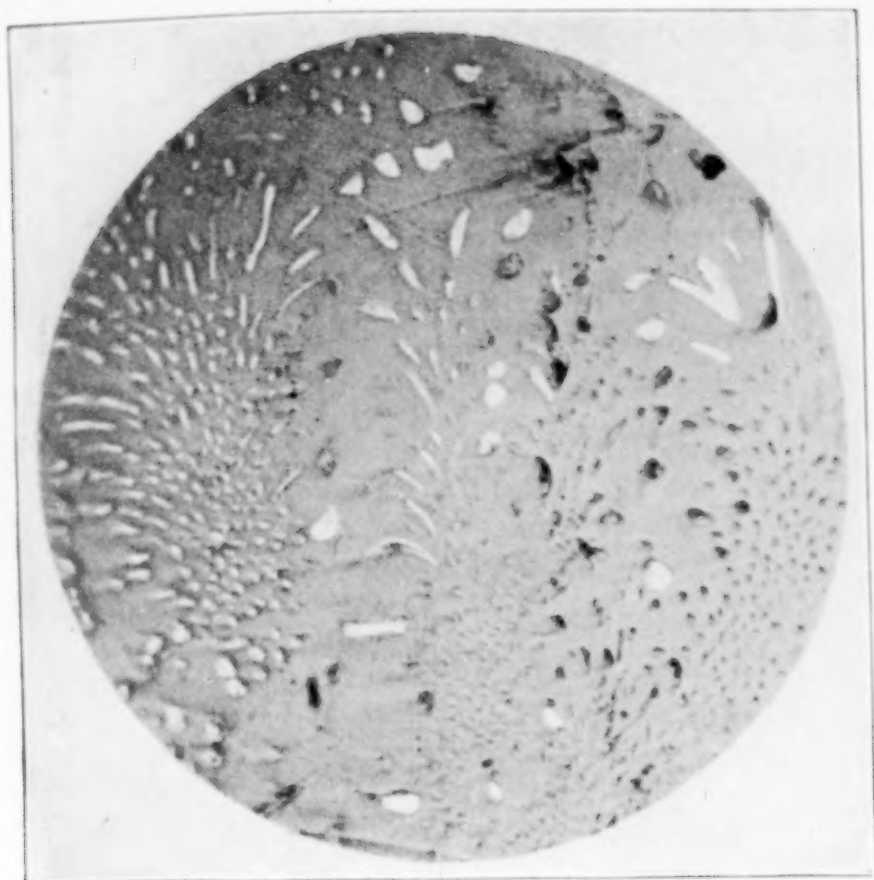


Fig. 11. 84.6 % FeS. $\times 250$.



Fig. 12. 89 % FeS. $\times 45$.

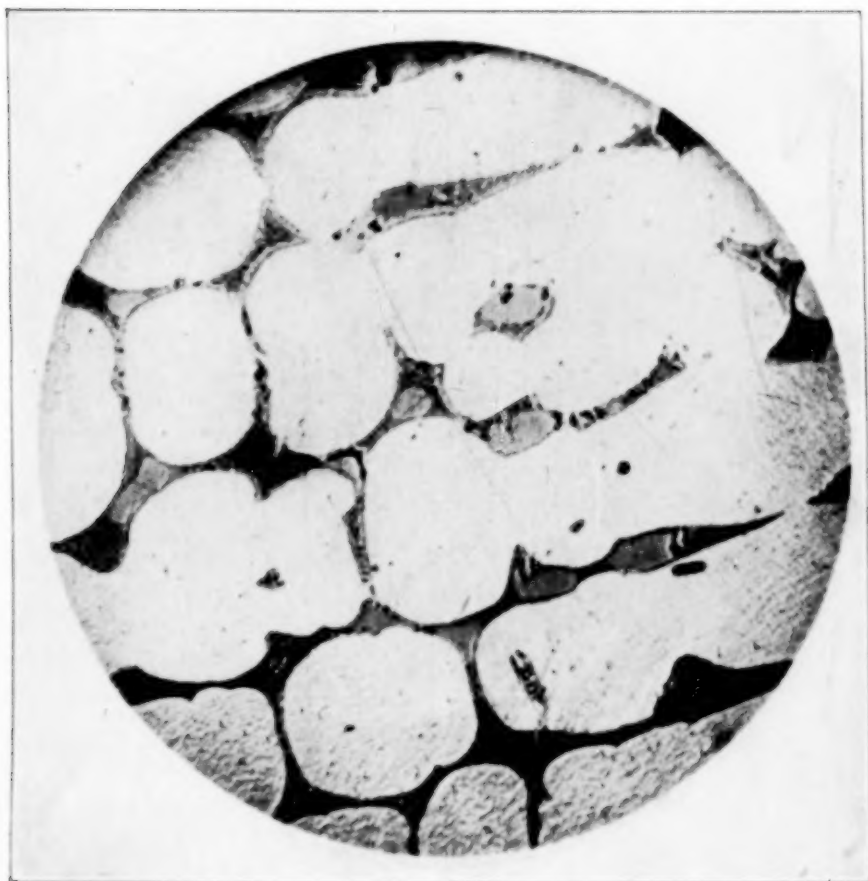


Fig. 15. 9.4 % FeS. $\times 250$.



Fig. 16. $\times 250$.

UoN

1700

Band 77. (Schlussheft von Band 77.) Heft 3 u. 4.

Zeitschrift
für
Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Clausthal, B. BRAUNER-Prag, H. LE CHATELIER-Paris, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. CROOKES-London, C. ENGLER-Karlsruhe, FRANZ FISCHER-Berlin, F. A. GOOCH-New Haven, Conn., Ph. A. GUYE-Genf, F. HABER-Charlottenburg, W. HEMPEL-Dresden, E. HEYN-Charlottenburg, K. A. HOFMANN-Charlottenburg, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-Genf, N. S. KURNAKOW-St. Petersburg, F. W. KÜSTER-Charlottenburg, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-Virginia, W. MUTHMANN-München, F. MYLIUS-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, Th. W. RICHARDS-Cambridge, Mass., H. E. ROSCOE-London, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Danzig, K. SEUBERT-Hannover, T. E. THORPE-London, R. F. WEINLAND-Tübingen, L. WÖHLER-Karlsruhe, R. ZSIGMONDY-Göttingen und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**

in Göttingen

in Frankfurt a. M.

Mit 2 Tafeln.



Leipzig und Hamburg.
Verlag von Leopold Voss.

Ausgegeben am 3. Oktober 1912. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Hefen von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band M. 12.—.

Inhalt.

(Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt.)

	Seite
H. L. Ward, Das Oxalat-Permanganatverfahren zur Bestimmung von Kupfer, neben Cadmium, Arsen, Eisen oder Blei. (6. Juni 1912.)	257
H. L. Ward, Die Bestimmung von Blei, Nickel und Zink durch Fällung als Oxalate und deren Titration mit Kaliumpermanganat. (6. Juni 1912.)	269
Ernst Beckmann, Ebullioskopie des Jods. Mit 1 Figur im Text. (22. Juni 1912.)	275
J. B. Menke, Über das ternäre System: Tellurtetrajodid, Jodwasserstoff, und Jod, und über die quantitative Bestimmung des Tellurs mittels Hydrazinhydrat. (17. Juli 1912.)	282
I. Koppel, Die Konstitution der Halogenverbindungen des zweiwertigen Molybdäns. (8. Juli 1912.)	289
R. Loebe und E. Becker, Das System Eisen-Schwefeleisen. Mit 8 Figuren im Text und 2 Tafeln. (5. Juni 1912.)	301
Nachtrag zur Abhandlung von F. M. Jaeger u. J. M. Menke, Zeitschrift für anorganische Chemie, Bd. 75, Heft 3. (17. Juli 1912.)	320
Paul Niggli, Die Gasmineralisatoren im Magma. 2. Mitteilung. Mit 15 Figuren im Text. (6. Juli 1912.)	321
Erwin Kittl, Experimentelle Untersuchungen über Kristallisationsgeschwindigkeit und Kristallisationsvermögen von Silikaten. Mit 5 Figuren im Text. (13. Juli 1912.)	335
M. Dittrich und W. Eitel, Über die Bestimmung des Wassers und der Kohlensäure in Mineralien und Gesteinen. Mit 1 Figur im Text. (15. August 1912.)	365
P. W. Bridgman, Verhalten des Wassers als Flüssigkeit und in fünf festen Formen unter Druck. Mit 28 Figuren im Text. (29. Mai 1912.)	377
R. Balló und E. Dittler, Bemerkung zu: Die binären Systeme Li_2SiO_3 : $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ usw. (13. Juli 1912.)	456
Roland Edgar Slade, Die Konstanten der Säuredissoziation von Aluminium- und Zinkhydroxyd. (6. Juli 1912.)	457

Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 77.

Alle Rechte für alle Teile der Zeitschrift vorbehalten. Die Verlagsbuchhandlung.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten (bis 26. September 1912):

- O. Faust, Die Struktur, die Rekristallisationsfähigkeit und die Festigkeitseigenschaften von Elektrolytkupfer. (2. September 1912.)
F. M. Jaeger und H. S. van Klooster, Studien über natürliche und künstliche Sulfoantimonite und Sulfoarsenite. (11. September 1912.)
M. Dittrich, Über die Brauchbarkeit der Methoden zur Bestimmung des Wassers in Silikatmineralien und Gesteinen. (14. September 1912.)
E. Host Madsen, Über die Darstellung und Untersuchung von Silberoxyd. (18. September 1912.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge des Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Soeben erschien:

Psychologie und Wirtschaftsleben

Ein Beitrag zur angewandten
Experimental-Psychologie

von

Hugo Münsterberg

VIII, 192 Seiten. 1912. M. 2.80, geb. M. 3.50

Vorwort.

Als die Harvard-Universität im Herbst 1910 mich als Austauschprofessor für ein Jahr an die Berliner Universität entsandte, hielt ich dort neben verschiedenen philosophischen Vorlesungen auch ein vierstündiges Kolleg über Angewandte Psychologie. Es war das erstemal, daß dieses neue Wissenschaftsgebiet an irgend einer Universität planmäßig als ein Ganzes dargestellt wurde. Ich wagte den Versuch, weil mir daran lag, in meinen Gastvorlesungen Probleme zu erörtern, die für die jüngsten Bestrebungen in der neuen Welt besonders charakteristisch sind. Es war meine Absicht gewesen, jene Berliner Vorlesungen später niederzuschreiben. Andere Arbeiten aber schoben sich zunächst dazwischen. In englischer Sprache freilich hatte ich bereits vorher die Verwertung der Psychologie für die Aufgaben des Arztes, des Lehrers und des Strafrechters in drei gesonderten Büchern erörtert und somit die drei Hauptteile der angewandten Psychologie schon behandelt. Aber die geplanten deutschen „Vorlesungen über angewandte Psychologie“ mit ihrer einheitlichen Überschau über das Gesamtgebiet und ihrer Erörterung der vielverzweigten Prinzipienfragen sollen erst im künftigen Jahre erscheinen.

Daß ich heute nun eine bisher wenig beachtete Einzelfrage aus jenem Gebiet der angewandten Psychologie herausgreife und kurz gesondert behandle, hat fast zufälligen Anlaß. Als im April dieses Jahres der deutsche Psychologenkongreß in Berlin tagte, wurde am ersten Sitzungstage ein ausführliches Referat über die Fortschritte in der praktischen Verwendung der Psychologie vorgetragen. In der sich anschließenden Diskussion sprach ich meine Verwunderung darüber aus, daß die wirtschaftspsychologischen Fragen dabei ganz unberührt geblieben wären. Ich betonte, daß gerade in diesem Fragenkreis die Psychologie zu wertvoller Mithilfe berufen scheine und erwähnte, daß doch wenigstens erste Anfänge vorlägen, um den Weg zu zeigen. Diese Randbemerkungen erreichten weitere Kreise und führten zu immer neuen Anfragen. Die folgende Skizze soll auf diese Fragen eine erste orientierende Antwort geben.

Ich wende mich mit dieser kleinen Schrift nicht nur an die berufsmäßigen Fachpsychologen, sondern auch gleichzeitig an die Nationalökonomien und die Wirtschaftskreise selbst. Die Untersuchung will das Interesse derer wecken, die in Verkehrswesen und Industrie, in Handel und Gewerbe, in Wirtschaftspolitik und Sozialreform ihre Lebensarbeit finden und gewöhnt sind, über das Werk ihrer Tage nachzudenken. So wie die pädagogische Psychologie die Mitarbeit der Schullehrer und die therapeutische Psychologie die Mitarbeit der Ärzte verlangte, so kann die Wirtschaftspsychologie nicht energisch vorwärts kommen, wenn nicht Nationalökonomien und ernst denkende Männer des Wirtschaftslebens selbst psychologische Fragen aufwerfen, die dann zu planmäßigen Untersuchungen der Psychologen führen mögen. Auch hier muß eine vollgültige Wechselwirkung einsetzen. Die folgenden Seiten bringen einen ersten Bericht über eine Reihe solcher wirtschaftspsychologischer Experimentaluntersuchungen, die ich in der Abteilung für angewandte Psychologie in meinem Harvard-Laboratorium angestellt habe. Der Schwerpunkt aber liegt nicht auf diesen vereinzelt vorläufigen Ergebnissen; sie stellen nur Anfänge dar, die schnell überholt werden müssen, sie wollen nur Beispiele und Anregungen sein. Die Vorfragen am Anfang sowie die Anmerkungen am Schluß wenden sich ausschließlich an die Theoretiker; die eigentlichen Wirtschaftsfragen beginnen mit dem zweiten Teil. Möge dieser erste Versuch, das Bild der Wirtschaftspsychologie wenigstens zu skizzieren, dazu beitragen, daß

Münsterberg, Psychologie und Wirtschaftsleben

Deutschland die Mitführerschaft auf diesem neuen Arbeitsgebiet übernimmt, im Interesse der Wissenschaft und zum Besten der nationalen wirtschaftlichen Kraft.

Inhaltsverzeichnis

Seite

I. Vorfragen.

1. Angewandte Psychologie	1
2. Forderungen des praktischen Lebens	7
3. Psychologie und Nationalökonomie	10
4. Zwei Arten der Anwendung	15
5. Mittel und Ziele	18
6. Einteilung der angewandten Psychologie	20

II. Die Auslese der geeigneten Persönlichkeiten.

7. Wirtschaftsberuf und Geeignetheit	23
8. Wissenschaftliche Beratung bei der Berufswahl	31
9. Wissenschaftliche Betriebsleitung	38
10. Experimentelle Methoden	41
11. Experimente mit Wagenführern der elektrischen Straßenbahn	44
12. Versuche im Interesse des Schiffsdienstes	55
13. Versuche mit Telephonistinnen	63
14. Stichprobenversuche	71
15. Material aus den Kreisen der Industrie	73
16. Gruppenpsychologische Erfahrungen	81

III. Die Gewinnung der bestmöglichen Leistungen.

17. Einüben und Lernen	86
18. Anpassung der Technik an die psychischen Bedingungen	94
19. Bewegungserparnis	107
20. Experimente zum Problem der Monotonie	113
21. Störungen der Aufmerksamkeit	123
22. Ermüdung	127
23. Psychische und soziale Einflüsse auf die Leistungsfähigkeit	132

IV. Die Erzielung der erstrebten psychischen Wirkungen.

24. Befriedigung wirtschaftlicher Bedürfnisse	143
25. Experimente über die Wirkung der Anzeigen	149
26. Wirkung der Werbemittel	159
27. Experimente zur Feststellung unerlaubter Nachahmungen	165
28. Kaufen und Verkaufen	169
29. Zukunftsentwicklung der Wirtschaftspsychologie	174
Anmerkungen	181

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Früher erschien von demselben Verfasser:

Philosophie der Werte

Grundzüge einer Weltanschauung

VIII, 486 Seiten. 1908. M. 10.—, geb. M. 11.—

Kantstudien: Inmitten der Versuche, die Grundbegriffe für die Philosophie im Sinne einer Wissenschaft von den allgemeingültigen Werten eindeutig zu fixieren, erhebt sich als das kühne Unternehmen eines vollendeten, alle Gebiete der Philosophie umfassenden Wertsystems Münsterbergs Philosophie der Werte. Den Verfasser befähigt zu solchem Werk eine ungewöhnliche Energie des Denkens, vermöge deren er seine Grundgedanken — die am meisten mit denjenigen Fichtes verwandt sind — allenthalben bis ins Detail konsequent durchzuführen imstande ist, gepaart mit einer ausgebreiteten Bildung, welche ihr Material durchweg geistvoll verarbeitet und zu den eigenen Ideen in innere Beziehung gesetzt hat. Die hervorragende Bedeutung des Werks kann selbst durch fundamentale Einwände nicht in Frage gestellt werden. Der Philosophie als Wissenschaft gibt es die reichsten Anregungen, indem es die Probleme der gesamten Philosophie unter einer neuen Perspektive zeigt, der Philosophie als Weisheitslehre aber eine Weltanschauung, die geeignet ist, auf die höchsten Ziele der Menschheit gerichtete Willenskräfte zu erwecken.

Die Tat: Daß eine energische Bewegung der Geister zur idealistischen Weltanschauung alle Welten durchflutet, beweist uns auch dieses große Werk wieder. Münsterberg zählte früher zu den entschiedenen Verfechtern eines relativistischen Psychologismus, der die Welt nur als subjektives Erlebnis auffaßte. Um so wichtiger ist es, wenn ein so bedeutender Psychologe über sich selbst hinausschreitet und sich hindurchringt zu einem ethischen Idealismus, der ganz an Fichte orientiert ist. Dabei ist das Werk keine aussichtslose Wiederbelebung der Spekulation, sondern geht von modernen Voraussetzungen aus und arbeitet mit moderner Methode. Feine Begriffsarbeit verknüpft sich bei ihm mit tiefsinniger Welterfahrung, so daß wir im ganzen ein sehr wichtiges philosophisches Werk vor uns haben, das einen Markstein der Entwicklung zum ethischen Idealismus hin bedeutet.

Dr. O. Braun.

Zeitschrift für Philosophie: Die Philosophie der Werte im Sinne der sogenannten „südwestdeutschen“ Schule ist in den Kreisen der Fachwissenschaft vielfach mit Beifall, vielleicht noch öfter mit heftigem Widerspruch aufgenommen worden. In dem neuen Buche von Hugo Münsterberg erhält nun die Schule der Wertphilosophie ein Grundwerk, um das sich voraussichtlich noch manche philosophische Fehde abspielen wird. Der stattliche neue Band liefert, wie der Titel besagt, nichts Geringeres als die Grundzüge einer Weltanschauung, nämlich der Weltanschauung eines Wertphilosophen. Er wendet sich an einen weiteren Kreis von Gebildeten: diesem eine auf Schönheit Anspruch machende, der Fachsprache möglichst entsagende, breite Darstellung der „überpersönlichen“ Werte bietend.

Vierteljahresschrift für wissenschaftliche Philosophie: Das Buch enthält eine Philosophie aus einem Gusse. Der Verfasser, bekannt als Psychologe, ist zur reinen Philosophie übergegangen und wandelt in den Bahnen des deutschen Idealismus. Der Inhalt kann hier nur angedeutet werden. Er überrascht im einzelnen durch die Energie und Bestimmtheit, mit der alle einschlägigen Probleme gelöst werden.



Fig. 79.
Berliner Form.

Haldenwanger - Porzellan- Tiegel

für analyt. Arbeiten — hervorragend widerstands-
fähig gegen schroffen Temperaturwechsel
Eezug durch sämtl. Handlungen u. Fabriken chem. Utensilien.



Fig. MF.
Meißner Form.

Es wird gebeten, auf die
Fabrikmarke, einen Pfeil,

W. Haldenwanger,



blau unter Glasur,
zu achten.

**Porzellan-Manufaktur,
Spandau.**

Paul Bunge

Hamburg, Ottostrasse No. 13.

Mechanisches Institut

— gegründet 1866. —



Ältestes Konstruktionsbureau für kurzarmige Wagen

empfiehlt seine

Originalkonstruktionen in physikalischen und analytischen
Wagen in vorzüglicher Ausführung und in allen Preislagen.
Nur erste Preise auf sämtlichen beschickten Ausstellungen.

Bruxelles 1897: Diplome d'honneur u. Extra-Ehrenpreis von Fr. 500.

Weltausstellung Paris 1900: Grand Prix.

Weltausstellung St. Louis 1904: Grand Price.

— Preislisten in drei Sprachen kostenfrei. —

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg.

Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen.

Ein Beitrag zur Theorie homogener Systeme von G. Tammann
in Göttingen. VII, 184 S. mit 28 Abbildungen im Text. 1907.

M. 9.—.

Zeitschrift für physikalische Chemie: Die hier zusammengefaßten Arbeiten
beziehen sich auf die Frage, welche Änderung ein Lösungsmittel durch
den Umstand erfährt, daß ein beliebiger Stoff darin aufgelöst wird, und
beantworten sie dahin, daß hierdurch das Lösungsmittel solche Eigen-
schaften erhält, als befände er sich unter einem höhern Druck.

Das periodische System. Seine Geschichte und Bedeu-
tung für die chemische Systematik von **Georg Rudorf**, Ph. D.,
B. Sc. (London). Vermehrte und vom Verfasser vollständig um-
gearbeitete Deutsche Ausgabe. Die Übersetzung unter Mit-
wirkung von Dr. Hans Riesenfeld, Assistent am chemischen
Institut der Universität Breslau. XV, 307 S. mit 11 Figuren
im Text. 1904.

M. 10.—.

Technisch-chemische Jahrbücher: Die Geschichte des periodischen
Systems ist verknüpft mit eingehenden Betrachtungen über die Natur
der Atome, den Urstoff und die Verwandelbarkeit der Materie. Von
besonderem Interesse erscheinen hier die Forschungen der Sternen-
spektroskopie oder der Astrochemie, an welchen in hervorragender Weise
Norman Lockyer beteiligt ist.



Taschenspektroskop mit Skale und Linsenscheibe.

Polarisationsapparate, Spektralapparate, Kolorimeter, Spektralphotometer, Projektionsapparate und andere wissenschaftliche Instrumente.

Preislisten kostenlos.

Franz Schmidt & Haensch, Berlin S. 42.

Werkstätten für Präzisions-Mechanik und Optik.

Das D. R. P. Nr. 133736 betreffend:

**„Verfahren zur gleichzeitigen
Darstellung von Natriumbichromat
und Natriumbikarbonat“**

ist zu verkaufen oder im Wege der Lizenz zu
vergeben. Interessenten wollen sich wenden an

Patentanwaltsbureau Dr. Alexander Katz,
Berlin, Wilhelmstr. 139 **Görlitz.**

